

UNIVERSITÉ DE PARIS  
**Faculté de Pharmacie**

---

Année 1931-1932

N° 17

*RECHERCHES SUR QUELQUES*  
**PHÉNOLS TRIHALOGÉNÉS**  
*SYMÉTRIQUES MIXTES*

---

**THÈSE**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**  
*(Pharmacie)*

Présentée et soutenue le 1932

PAR

**YEU KOUEI**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

---

Jury { MM. BOUGAULT, Président  
LEBEAU, Professeur  
DELABY, Agrégé

---

LES ÉDITIONS VÉGA  
43, Rue Madame, 43  
PARIS  
1932





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41547521\\_0026](https://archive.org/details/IA41547521_0026)



**Recherches sur quelques Phénols  
trihalogénés symétriques mixtes**



UNIVERSITÉ DE PARIS  
**Faculté de Pharmacie**

---

Année 1931-1932

N° 17

*RECHERCHES SUR QUELQUES*  
**PHÉNOLS TRIHALOGÉNÉS**  
*SYMÉTRIQUES MIXTES*

---

**THÈSE**

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**  
(*Pharmacie*)

Présentée et soutenue le 1932

PAR

**YEU KOUEI**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

---

Jury }

**MM. BOUGAULT, Président**  
**LEBEAU, Professeur**  
**DELABY, Agrégé**

---

LES ÉDITIONS VÉGA  
43, Rue Madame, 43  
PARIS  
1932

# PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

## Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, ✱, ☉ I.  
 P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ☉ I.  
 G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

## Professeurs

|                              |                                     |
|------------------------------|-------------------------------------|
| MM. GUÉRIN, ✱, ☉ I.          | Botanique générale.                 |
| BÉHAL, Membre de l'Institut, |                                     |
| G. O. ✱, ☉ I.                | Chimie organique.                   |
| PERROT, O. ✱, ☉ I.           | Histoire naturelle des Médicaments. |
| COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.         | Zoologie.                           |
| LEBEAU, O. ✱, ☉ I.           | Pharmacie chimique.                 |
| BOUGAULT, ✱, ☉ I.            | Chimie analytique.                  |
| GORIS, ✱, ☉ I.               | Pharmacie galénique.                |
| TASSILLY, ✱, ☉ I.            | Physique.                           |
| DAMIENS, ✱, ☉ I.             | Chimie minérale.                    |
| HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.         | Chimie biologique.                  |
| SOMMELET, ✱, ☉ I.            | Hydrologie et Hygiène.              |
| LUTZ, ✱, ☉ I.                | Cryptogamie et Microbiologie.       |
| FABRE, ☉, I.                 | Toxicologie.                        |
| LAUNOY, O. ✱, ☉ I.           | Professeur sans chaire.             |

*Doyen Honoraire* : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

*Professeurs Honoraires* : MM. A. VILLIERS, ✱, ☉ I.  
 DÉLÉPINE, O. ✱, ☉ I.  
 GUERBET, O. ✱, ☉ I.

## Chargés de cours

|                           |                                             |
|---------------------------|---------------------------------------------|
| MM. Marc HONORAT, ✱, ☉ I. | Législation et Déontologie pharmaceutiques. |
| LAUNOY, O. ✱, ☉ I.        | Pharmacodynamie.                            |
| DELABY, ✱, ☉ I.           | Minéralogie.                                |
| BACH, ☉ I.                | Microbiologie.                              |

## Agrégés en exercice

|                     |                  |                 |
|---------------------|------------------|-----------------|
| MM. DELABY, ✱, ☉ I. | MM. MASCRÉ, ☉ I. | MM. BEDEL, ☉ I. |
| PICON, ☉ I.         | FLEURY, ☉ I.     | REGNIER, ☉ I.   |
|                     | BACH, ☉ I.       |                 |

## Chefs des travaux pratiques

|                                             |                                           |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| MM. BEDEL, ☉ I., agrégé chargé des T. P. de |                                           |
| 1 <sup>re</sup> année.                      | Chimie générale.                          |
| FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés      |                                           |
| chargés des travaux de.                     | Chimie analytique                         |
| SOUÈGES, ☉ I.                               | Micrographie.                             |
| LEROUX, ☉ I.                                | Physique.                                 |
| DEVAL, ☉ I.                                 | Microbiologie.                            |
| DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et             |                                           |
| MASCRÉ, ☉ I., agrégés chargés des.          | Travaux généraux de 4 <sup>e</sup> année. |

*Bibliothécaire en Chef* : M. BERNARD, ☉ I.



太上老君





敬遵我

父庭訓研究藥學今得小  
成冀繩祖武以光國藥

樂夔

壬申夏





A Monsieur P. BRENANS

Docteur ès Sciences Physiques

Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris

Pharmacien des dispensaires de l'Assistance Publique

Chevalier de la Légion d'Honneur

*Pour l'accueil qu'il nous a fait dans son  
laboratoire du Dispensaire de l'Assistance  
Publique du XIV<sup>e</sup> Arrondissement de Paris  
où ce travail a été effectué,*

*Pour les précieux conseils qu'il nous a  
sans cesse prodigués,*

*Nous adressons l'expression de nos senti-  
ments de profonde gratitude et de respec-  
tueux attachement.*



# Recherches sur quelques PHÉNOLS TRIHALOGÉNÉS symétriques mixtes

---

## INTRODUCTION

M. Brenans (1) a fait une étude assez complète de l'iodo-2-phénol, des diiodo-2.4- et diiodo-2.6-phénols ainsi que du triiodo-2.4.6-phénol, composés déjà connus.

Il a préparé les phénols diiodés 1.3.4, 1.3.5 et 1.3.6 et le triiodo-3.5.6-phénol, non encore décrits.

Sur ses conseils, nous nous sommes proposés d'étudier l'action du chlore et l'action du brome sur l'iodo-2-phénol, sur l'iodo-4-phénol, sur les diiodo-2.4- et diiodo-2.6-phénols ainsi que sur le triiodo-2.4.6-phénol, composés de préparation relativement facile, dans le but d'obtenir, par fixation de ces halogènes dans les positions ortho ou para, des phénols trihalogénés symétriques mixtes non encore préparés.

Nous avons fait agir, comme agent de chloruration, soit le gaz chlore soit le chlorure de sulfuryle sur le composé iodé en solution acétique, chloroformique ou alcaline.

---

(1) *Thèses de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1914.

L'agent de bromuration a été le brome ou une solution de brome bromurée agissant sur une solution acétique ou alcaline du phénol iodé.

Nous pensions que, dans ces conditions, le chlore et le brome, éléments plus électronégatifs que l'iode, se substitueraient à cet halogène, principalement quand l'atome d'iode est en position para, position où l'halogène, fait déjà connu, est le moins solidement fixé.

Cette prévision ne se trouve pas vérifiée ; le chlore et le brome ne se substituent pas à l'iode.

La constitution des phénols polyhalogénés que nous avons préparés ainsi, a été établie d'une façon certaine.

Pour entreprendre ce travail, nous avons dû préparer l'iodo-2-phénol, l'iodo-4-phénol, le diiodo-2.4- et le diiodo-2.6-phénol, et le triiodo-2.4.6-phénol.

Nous exposerons les résultats de nos recherches dans l'ordre suivant :

## PLAN DE L'OUVRAGE

### CHAPITRE I. — *Action du brome et du chlore sur l'iodo-2-phénol.*

- 1° Historique.
- 2° Iodo-2-phénol.
- 3° Bromo-4-iodo-2-phénol.
- 4° Dibromo-4.6-iodo-2-phénol.
- 5° Chloro-4-iodo-2-phénol.
- 6° Dichloro-4.6-iodo-2-phénol.

### CHAPITRE II. — *Action du brome et du chlore sur l'iodo-4-phénol.*

- 1° Historique.
- 2° Iodo-4-phénol.

- 3° Bromo-2-iodo-4-phénol.
- 4° Dibromo-2.6-iodo-4-phénol.
  - a) Dibromo-2.6-nitro-4-phénol.
  - b) Dibromo-2.6-amino-4-phénol.
- 5° Chloro-2-iodo-4-phénol.

CHAPITRE III. — *Action du brome et du chlore sur le diiodo-2.4-phénol.*

- 1° Historique.
- 2° Diiodo-2.4-phénol.
- 3° Bromo-6-diiodo-2.4-phénol.
- 4° Chloro-6-diiodo-2.4-phénol.

CHAPITRE IV. — *Action du brome et du chlore sur le diiodo-2.6-phénol.*

- 1° Historique.
- 2° Diiodo-2.6-phénol.
- 3° Bromo-4-diiodo-2.6-phénol.
- 4° Chloro-4-diiodo-2.6-phénol.

CHAPITRE V. — *Action du brome et du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol.*

- 1° Historique.
- 2° Action du brome et du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol, en solution chloroformique.
- 3° Action du brome et du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol, en solution alcaline.

CONCLUSIONS.

\*  
\* \*

Avant d'exposer le résultat de nos recherches, nous prions M. le Professeur Bougault, qui s'est si généreusement intéressé à notre travail, qui nous a encouragé de ses conseils précieux et qui nous a fait l'honneur de présider cette thèse, de bien vouloir agréer l'expression de nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Nous adressons à M. le Professeur Lebeau, qui nous a toujours témoigné une si grande bienveillance

ce, ainsi qu'à M. le Professeur agrégé Delaby, nos remerciements les plus sincères pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Nous ne saurions, non plus, oublier M. Cattelain, Assistant du Cours de Chimie analytique, auprès de qui nous avons toujours trouvé l'accueil le plus amical.

## CHAPITRE PREMIER

### *Action du brome et du chlore sur l'iodo-2-phénol*

Iodo-2-phénol  $C^6H^4(I)_2(OH)_1$   
Bromo-4-iodo-2-phénol  $C^6H^3(Br)_4(I)_2(OH)_1$   
Dibromo-4.6-iodo-2-phénol  $C^6H^2(Br^2)_{4.6}(I)_2(OH)_1$   
Chloro-4-iodo-2-phénol  $C^6H^3(Cl)_4(I)_2(OH)_1$   
Dichloro-4.6-iodo-2-phénol  $C^6H^2(Cl^2)_{4.6}(I)_2(OH)_1$

Nous avons préparé l'iodo-2-phénol dans le but de fixer sur cet isomère iodé un atome, puis une molécule de brome. Cette réaction nous a permis d'obtenir le bromo-4-iodo-2-phénol, composé nouveau, puis le dibromo-4.6-iodo-2-phénol, dérivé déjà obtenu par MM. Brenans et Girod (1) par une autre voie.

Dans l'action du chlore sur l'iodo-2-phénol, nous avons préparé par une nouvelle méthode le chloro-4-iodo-2-phénol décrit par J. Buchan et H. Mc Combie (2), ainsi que le dichloro-4.6-iodo-2-phénol de MM. Brenans et Girod (3).

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1128.

(2) *Chem. Soc.*, t. 144, 1931, p. 137.

(3) *C. R. Acad. Sc.*, t. 186; 1928, p. 1553.

Nous avons aussi, afin de mieux caractériser ces dérivés polyhalogénés, préparé quelques-uns de leurs éthers-sels et éthers-oxydes.

## 1° HISTORIQUE.

L'iodo-2-phénol a été étudié par de nombreux chimistes qui, pour la plupart, n'ont pas eu entre les mains ce produit à l'état pur.

Nölting et Wrzesinsky (1) obtiennent l'orthoiodophénol, incomplètement purifié, en réduisant l'orthonitrophénol, en diazotant l'aminophénol et en traitant le diazo par l'acide iodhydrique. Ils indiquent que cet isomère iodé est un produit bien cristallisé, fondant à  $43^{\circ}$ , et non pas une huile, qui ne se solidifie pas, même à  $-23^{\circ}$ , comme l'affirmaient les auteurs qui l'ont décrit avant eux.

Schall (2), dans l'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans du sulfure de carbone, obtint un mélange formé d'orthoiodophénol d'un diiodophénol et d'un phénol triiodé. Cet auteur n'a pas pu séparer l'orthoiodophénol à l'état complètement pur, car ce n'est qu'après la publication du travail de Neumann (3) qu'il annonça que le produit qu'il avait décrit liquide, avait fourni à la longue des cristaux fusibles à  $42-43^{\circ}$ .

Neumann fut le premier qui obtint ce composé à l'état pur. Il le prépare en décomposant le chlorhydrate d'orthodiazophénol par l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium. Ce composé cristallise en

---

(1) *D. ch. G.*, t. 8, 1875, p. 820.

(2) *D. ch. G.*, t. 16, 1883, p. 1897, et t. 20, 1887, p. 3363.

(3) *Liebigs Ann.*, t. 241, 1887, p. 68.

aiguilles incolores, fusibles à 40-41° ; il est entraîné par la vapeur d'eau.

M. Brenans (1) a appliqué au phénol la méthode d'iodation de Schall, qui, modifiée par lui, permet de préparer, plus rapidement que par les procédés classiques et avec un rendement avantageux, l'orthoiodophénol.

Le phénol diiodé 1.2.6 formé en même temps est facilement séparé du phénol monoiodé 1.2.

Le dibromo-4.6-iodo-2-phénol a été préparé par MM. Brenans et Girod (2) en faisant réagir l'iode et un alcali sur l'acide dibromo-3.5-salicylique ; l'iode se substitue au groupement carboxyle.

Il constitue des aiguilles blanches, fusibles à 104°.

Ces auteurs ont préparé son éther acétique fusible à 106,5-107° et son éther-oxyde éthylique qui fond à 54°.

J. Buchan et H. Mc Combie (3) ont obtenu, dans l'action du chlore sur une solution maintenue à 0°, d'orthoiodophénol dans le tétrachlorure de carbone, un dichlorure  $C^6H^4(OH)I Cl^2$  qui se décompose en acide chlorhydrique et chloro-4-iodo-2-phénol. Sa constitution découle de la façon dont il a été obtenu : le dérivé benzylique du chloro-4-nitro-2-phénol a été réduit, puis la base obtenue a été diazotée et le diazo décomposé par l'iodure de potassium.

---

(1) *Thèses de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1914.  
p. 13.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit.*

La débenzylation du dérivé chloriodé obtenu a fourni le chloro-4-iodo-2-phénol.

Les auteurs décrivent comme une huile l'acétate du chloro-4-iodo-2-phénol. Ils l'ont obtenu par décomposition de l'iododichlorure issu de l'acétate de l'o. iodophénol ou par acétylation du chloro-4-iodo-2-phénol.

Son éther benzoïque forme des aiguilles fusibles à 88°.

MM. Brenans et Girod (1) ont préparé le dichloro-2.4-iodo-6-phénol en faisant réagir l'iode en milieu alcalin sur l'acide dichloro-3.5-salicylique. Il cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fondant à 63°.

Son éther acétique cristallise en aiguilles fusibles à 65-66°. Son éther oxyde éthylique est une huile qui bout à 290-296°.

## 2° PRÉPARATION DE L'IDO-2-PHÉNOL



L'ido-2-phénol dont on a eu besoin a été préparé par l'action de l'iode sur le phénate de sodium, en opérant comme l'a indiqué M. Brenans (2).

Pour obtenir le phénate de sodium, on introduit peu à peu 11 gr. 50 de sodium dans 400 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu et on achève la réaction au B. M. Après refroidissement, on ajoute à cette liqueur 47 gr. de phénol purifié par distillation. On distille au B. M. une partie de l'alcool, puis le reste dans un

---

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

bon vide ; il est nécessaire, pour chasser ainsi complètement l'alcool, de porter le mélange vers  $200^{\circ}$  au bain d'huile. Le phénate forme une masse blanche, poreuse, très hygroscopique. On le pulvérise et le conserve dans le vide sulfurique.

Dans une suspension de 50 gr. de phénate de sodium dans  $500\text{ cm}^3$  de sulfure de carbone pur, on ajoute peu à peu et en agitant de l'iode pulvérisé et séché sur l'acide sulfurique. La coloration violette qui disparaît rapidement au début persiste lorsqu'on a introduit 113 gr. d'iode. La réaction est accompagnée d'un léger dégagement de chaleur.

Après 24 heures de repos, la réaction étant terminée, onessore au Büchner la masse constituée par de l'iodure de sodium qu'on lave au sulfure de carbone. Les liqueurs sulfo-carboniques réunies sont distillées au B. M. Le résidu huileux est un mélange de mono-, de di- et de triiodophénol.

Pour les séparer, on entraîne ce mélange par la vapeur d'eau : un peu de sulfure de carbone passe d'abord, puis une huile incolore formée d'orthoiodophénol souillé par un peu de phénol diiodé, enfin le diiodophénol cristallise en masse blanche dans le réfrigérant.

On acidule le liquide alcalin soumis à la distillation par un peu d'acide sulfurique dilué. On pousse la distillation du diiodophénol aussi loin que possible. Le composé diiodé, recueilli et séché, pèse 37 gr. Une faible quantité de triiodophénol non volatil reste dans le ballon.

On sépare par décantation le composé huileux des eaux-mères qu'on épuise plusieurs fois à

l'éther; la dissolution étherée décantée est additionnée de l'iodophénol liquide, puis la solution étherée totale est séchée au moyen du sulfate de soude anhydre. Le résidu de distillation de l'éther est une huile qu'on distille dans un vide très poussé.

Une première portion passant entre 80 et 100° est une huile incolore pesant 10 gr.

Une seconde fraction distillant entre 100 et 120° est légèrement rose : poids, 38 gr.

Une troisième partie, de coloration plus foncée, passe entre 120 et 130° et pèse 8 gr.

Ces trois produits de distillation cristallisent par refroidissement. Les deux premiers fondant à 41° sont constitués par l'orthoiodophénol pur.

### 3° BROMO-4-iodo-2-PHÉNOL



PRÉPARATION. — Dans une solution de 4 gr. 40 d'iodophénol (1 mol.) dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on introduit une dissolution de 3 gr. 50 de brome (1 mol.) dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique : la liqueur s'échauffe un peu et se décolore rapidement. Après un repos de quelques heures, on verse la solution jaune dans un litre d'eau : un précipité blanc apparaît immédiatement. Ce précipité, séparé de l'eau-mère qui ne contient pas d'iode, est lavé puis séché. Le rendement est voisin du rendement théorique.

Facilement entraîné par la vapeur d'eau, le bromo-4-iodo-2-phénol se présente sous forme de petits cristaux blancs, réfringents, fusibles à 71°, très solubles dans les solvants organiques.

ANALYSE. — Dosage de l'iode et du brome par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

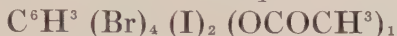
Subst., 0 gr. 362 et 0 gr. 2985 ; I Ag, 0 gr. 2645 et 0 gr. 253. — Trouvé : I 0/0, 39.40 et 45.81.

Calculé pour  $C^6H^4OBrI$  : I 0/0, 42.46.

Subst., 0 gr. 327 et 0 gr. 2751 ; Br Ag, 0 gr. 2045,  $NO^3$  Ag N/10 absorbés, 10  $cm^3$  84. — Trouvé : Br 0/0, 26.57 et 26.61.

Calculé pour  $C^6H^4OBrI$  : Br 0/0, 26.73.

### *Éther acétique*



Il a été obtenu, en maintenant à l'ébullition, pendant une heure, 2 gr. du bromoiodophénol additionné de 5 gr. d'anhydride acétique.

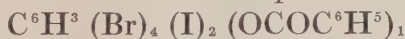
L'éther précipité par l'eau et cristallisé dans l'alcool, se présente en aiguilles agglomérées, jaune pâle, fusibles à 60°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 197 ; I Ag, 0 gr. 1315. — Trouvé : I 0/0, 36.07.

Calculé pour  $C^8H^6O^2BrI$  : I 0/0, 37.23.

### *Éther benzoïque.*



Il a été obtenu avec 1 gr. 80 de bromoiodophénol additionné de 2 gr. de chlorure de benzoyle, mélange que l'on maintient à l'ébullition au bain d'huile pendant une heure. Le produit de la réaction est versé dans l'eau ; le composé huileux formé se solidifie bientôt après plusieurs lavages avec de la soude diluée qui enlève l'excès de chlorure de benzoyle.

Cristallisé dans l'alcool à 60°, cet éther se présente en longues aiguilles fines, soyeuses, blanches, fusibles à 90°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 2275 ; I Ag, 0 gr. 135. — Trouvé : I 0/0, 32.07.

Calculé pour  $C^{13}H^8O^2BrI$  : I 0/0, 31.47.

*Éther-oxyde éthylique*



On dissout 2 gr. du bromo-4-iodo-2-phénol dans 30 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°, on ajoute à la solution 7,5 cm<sup>3</sup> de soude (N), puis 1 gr. 20 d'iodure d'éthyle et on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une heure. On distille la plus grande partie de l'alcool, on additionne d'eau le résidu.

Le précipité huileux se prend au bout de quelques jours en cristaux blancs agglomérés, fusibles à 34-35°.

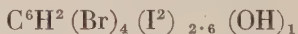
ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 1630 ; I Ag, 0 gr. 1180. — Trouvé : I 0/0, 39.12.

Calculé pour  $C^6H^8OI Br$  : I 0/0, 38.82.

*Constitution du Bromo-4-iodo-2-Phénol*

Transformation, par l'action de l'iode en milieu alcalin, en Bromo-4-diiodo-2.6-Phénol



Pour déterminer si l'atome de brome est fixé en position 4 ou en position 6, nous avons fait réagir sur le bromiodophénol l'iode en milieu alcalin, en vue d'obtenir, soit le bromo-4-diiodo-2.6-phénol (Pt de fusion 128° ; benzoate, Pt de fusion 124°), soit le bromo-6-diiodo-2.4-phénol (Pt de fusion 128° ; benzoate, Pt de fusion 118°) que nous avons aussi préparés.

Dans cette réaction nous avons obtenu le bromo-4-diiodo-2.6-phénol que nous avons identifié par son éther benzoïque fondant à  $124^{\circ}$  : l'atome de brome est donc bien en position 4 dans le bromoiodo-2-phénol  $C^6H^3 (Br) (I)_2 (OH)_1$ , ce qui est conforme à la règle.

Pour transformer le bromo-4-iodo-2-phénol en bromo-4-diiodo-2.6-phénol, on ajoute à une solution de 3 gr. de bromoiodophénol dans  $30\text{ cm}^3$  de soude (N) étendue à un litre, un excès de solution (N/10) d'iode ioduré (soit  $350\text{ cm}^3$ ), puis on abandonne la liqueur au repos pendant douze heures. On acidule le mélange avec de l'acide sulfurique dilué et on élimine l'iode en excès par le gaz sulfureux : le précipité formé par le bromodiiodophénol, recueilli, séché, est à peine coloré ; il fond à  $128-129^{\circ}$ . Après cristallisation dans l'alcool, il est en aiguilles incolores, fusibles à  $128^{\circ}$ .

L'éther benzoïque  $C^6H^2 (Br)_4 (I^2)_{2.6} (OCOC^6H^5)_1$  forme des tablettes, fondant à  $124^{\circ}$ .

Si dans la préparation on emploie une quantité de soude trop grande, l'excès d'iode en milieu alcalin transforme en partie le bromo-4-diiodo-2.6-phénol d'abord formé en un composé rouge insoluble, mélangé au bromodiiodophénol non transformé.

On peut séparer ce dernier du corps rouge en traitant le mélange par la soude diluée qui dissout le phénol polyhalogéné ; en acidulant la liqueur alcaline par l'acide sulfurique dilué, on précipite le phénol halogéné.

4° DIBROMO-4.6-iodo-2-PHÉNOL



Cet isomère a été obtenu avec un rendement satisfaisant en introduisant une solution de 6 gr. 50 de brome (2 mol. ) dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, dans une dissolution de 4 gr. 40 (1 mol.) de l'iodo-2-phénol dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. Au bout de quelques heures, la liqueur, qui est décolorée, est versée dans l'eau.

Le précipité obtenu est lavé, puis traité par un courant de vapeur d'eau qui entraîne un peu de tribromophénol formé dans la réaction. Purifié à nouveau par cristallisation dans l'alcool, le dibromo-4.6-iodo-2-phénol se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 104°, possédant toutes les propriétés du dibromo-4.6-iodo-2-phénol déjà préparé par une autre méthode par MM. Brenans et Girod (1).

ANALYSE. — Dosage de l'iode et du brome par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

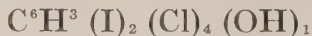
Subst., 0 gr. 2895 ; I Ag, 0 gr. 1845. — Trouvé : I 0/0, 34.44.

Calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^3\text{OIBr}^2$  : I 0/0, 33.78.

Subst., 0 gr. 2895 ; Br Ag, 0 gr. 2785. — Trouvé : Br 0/0, 40.94.

Calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^3\text{OIBr}^2$  : Br 0/0, 42.30.

5° CHLORO-4-iodo-2-PHÉNOL



Nous avons pu obtenir ce corps en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur une solution d'o. iodo-phénol dans l'acide acétique.

---

(1) *Loc. cit.*

Dans une dissolution de 4 gr. 40 d'iodophénol dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, maintenue dans un ballon de Berthelot, on introduit peu à peu, à l'aide d'une ampoule à brome fixée au col du ballon, 3 gr. de chlorure de sulfuryle. Pendant cette opération le ballon est relié à un réfrigérant ascendant terminé par un tube plongeant légèrement dans l'eau.

La liqueur, peu colorée au début, s'échauffe faiblement et devient jaune clair, puis jaune foncé après un repos de quelques heures. On porte le mélange au B. M. vers 70° pendant quelques instants pour achever la réaction : la liqueur devient jaune clair pour de nouveau passer au jaune foncé après refroidissement. On verse la solution dans l'eau : il se forme un précipité blanc huileux qui se prend en masse par agitation. On le recueille et on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Rendement, 3 gr.

Les eaux-mères, qui renferment de l'acide acétique, sont neutralisées par le carbonate de sodium, puis épuisées par l'éther. La solution éthérée concentrée par distillation est séchée au moyen de sulfate de sodium anhydre.

Le résidu de la distillation de la solution éthérée filtrée est une huile qu'on entraîne à la vapeur d'eau. L'huile volatile amorcée se concrète totalement : rendement, 1 gr.

Le produit total, 4 gr. environ, est cristallisé dans l'éther de pétrole. Le chloriodophénol cristallise en aiguilles longues, blanches, réfringentes, d'odeur forte, fusibles à 78°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, moins soluble dans la ligroïne. Il est volatil avec la vapeur d'eau.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux:

Subst., 0 gr. 263. — Trouvé : I Ag + Cl Ag, 0 gr. 3925.

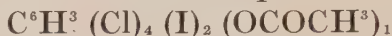
Calculé pour  $C^6H^4OICl$ : I Ag + Cl Ag, 0 gr. 3910.

Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 151 ; I Ag, 0 gr. 140. — Trouvé : I 0/0, 50.42.

Calculé pour  $C^6H^4OICl$  : I 0/0, 49.88.

*Éther acétique*



Il a été obtenu, en maintenant à l'ébullition, pendant une heure, 1 gr. 20 de chloro-4-iodo-2-phénol additionné d'un léger excès d'anhydride acétique. La solution refroidie est versée dans l'eau.

L'éther-sel ainsi précipité est recueilli, lavé, puis cristallisé dans l'alcool à 60°. Il se présente en paillettes nacrées, réfringentes, fusibles à 60°5.

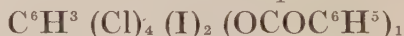
Les auteurs anglais l'ont décrit comme une huile incolore.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 297; I Ag, 0 gr. 2355. — Trouvé : I 0/0, 42.85.

Calculé pour  $C^8H^6O^2ClI$ : I 0/0, 42.81.

*Éther benzoïque*



Il a été obtenu, en maintenant à l'ébullition, pendant une heure, 1 gr. 50 de chloriodophénol additionné d'un léger excès de chlorure de benzoyle. Après refroidissement, le mélange est versé dans l'eau.

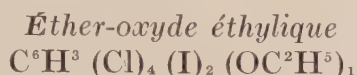
L'éther-sel précipité est traité avec une solution de soude étendue, puis lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool. Il se présente en aiguilles blanches, fines, fondant à 86°.

Les auteurs anglais indiquent 88° comme point de fusion.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 103; I Ag, 0 gr. 105. — Trouvé : I 0/0, 34.87.

Calculé pour  $C^{13}H^8O^2ClI$ ; I 0/0, 35.37.

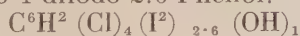


On dissout 1 gr. 10 de chloriodophénol dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°, on ajoute à la solution 5 cm<sup>3</sup> de soude (N) puis 1 gr. d'iodure d'éthyle et on maintient la liqueur, une heure durant, à l'ébullition. On distille la majeure partie d'alcool et on additionne le résidu d'eau.

Cet éther-oxyde est une huile qui ne cristallise pas.

#### *Constitution du Chloro-4-iodo-2-Phénol*

Transformation, par l'action de l'iode en milieu alcalin, en Chloro-4-diiodo-2.6-Phénol.



Dans le but de vérifier la position du chlore en 4 du chloriodophénol, nous avons fait réagir sur ce dérivé l'iode en milieu alcalin en vue d'obtenir le chloro-4-diiodo-2.6-phénol, point de fusion 108°, déjà préparé par MM. Brenans et Girod (1).

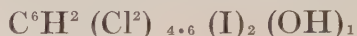
On dissout 1 gr. 27 de chloriodo-2-phénol dans 10 cm<sup>3</sup> de soude (N) étendue à 250 cm<sup>3</sup>, puis on ajoute à la solution 100 cm<sup>3</sup> d'iode (N/10). La liqueur se décolore rapidement. Au bout d'une heure de contact, on acidule la solution par l'acide

---

(1) *Loc. cit.*

sulfurique dilué. Le précipité, coloré par un peu d'iode, est décoloré par du gaz sulfureux. Recueilli, on le dissout dans l'alcool chaud : la solution filtrée abandonne à froid de petits cristaux jaunâtres, fusibles à 108°, possédant les propriétés du chloro-4-diiodo-2.6-phénol.

6° DICHLORO-4.6-iodo-2-PHÉNOL



Il a été obtenu, en ajoutant à une solution de 4 gr. 40 d'o. iodophénol dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, 6 gr. de chlorure de sulfuryle. On abandonne au repos pendant 12 heures, puis on porte la solution jaune foncé au B. M. et après refroidissement on verse la liqueur dans l'eau.

Il se sépare une huile brune rougeâtre, qui par agitation se solidifie en se décolorant. On recueille le produit, on le sèche sur l'acide sulfurique. Rendement 7 gr. Il cristallise dans la ligroïne en aiguilles blanches, brillantes ; point de fusion : 62-63°. Cet isomère dichloro-iodé est identique au dichloro-2.4-iodo-6-phénol déjà obtenu par une autre méthode par MM. Brenans et Girod (1).

Les eaux-mères ne renferment pas d'iode. Un excès d'hypochlorite donne au chloroforme, en présence d'acide acétique, une coloration jaune.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 1435 ; I Ag, 0 gr. 1175. — Trouvé : I 0/0, 44.22.

Calculé pour C<sup>6</sup> H<sup>3</sup> O Cl<sup>2</sup> I : I 0/0, 43.93.

---

(1) *Loc. cit.*

*Éther acétique*



Afin de mieux identifier le dichloroiiodophénol avec l'isomère  $\text{C}^6\text{H}^2 (\text{Cl}^2)_{4.6} (\text{I})_2 (\text{OH})_1$ , on a préparé son éther acétique en maintenant à l'ébullition pendant une heure le dichloroiiodophénol avec un excès d'anhydride acétique. On verse ensuite la solution refroidie dans l'eau. L'éther, précipité, a été lavé, puis cristallisé dans l'alcool à 60°.

Il forme de fines aiguilles, fusibles à 62°, très solubles dans le chloroforme, l'éther acétique, le benzène, moins dans l'alcool et l'acide acétique.

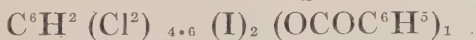
Les auteurs l'ont décrit par erreur comme fondant à 65-66°. Nous avons repris le point de fusion d'un de leurs échantillons : il fond à 62°. Le mélange des éthers des deux origines fond à 62°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 2035 ; I Ag, 0 gr. 1450. — Trouvé : I 0/0, 38.32.

Calculé pour  $\text{C}^8 \text{H}^5 \text{O}^2 \text{Cl}^2 \text{I}$  : I 0/0, 38.35.

*Éther benzoïque*



Cet éther, non encore décrit, a été obtenu en maintenant à l'ébullition, pendant une heure, 1 gr. du dichloroiiodophénol avec un léger excès de chlorure de benzoyle. Le mélange refroidi additionné d'eau fournit un précipité qui est bien lavé avec de la soude diluée, puis à l'eau. L'éther-sel recueilli cristallise dans l'alcool en petits cristaux blancs, réfringents, fusibles à 87°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 258 ; I Ag, 0 gr. 1615. — Trouvé : I 0/0, 33.83.

Calculé pour  $C^{12} H^7 O^2 Cl^2 I$  : I 0/0, 33.32.

*Éther-oxyde éthylique*



Préparé par la méthode classique, cet éther se présente sous forme d'une huile, identique par ses propriétés à l'éther-oxyde décrit par MM. Brenans et Girod.

## CHAPITRE II

### *Action du brome et du chlore sur l'iodo-4-phénol*

Iodo-4-phénol  $C^6H^4(I)_4(OH)_1$

Bromo-2-iodo-4-phénol  $C^6H^3(Br)_2(I)_4(OH)_1$

Dibromo-2.6-nitro-4-phénol  $C^6H^2(Br^2)_{2.6}(NO^2)_4(OH)_1$

Dibromo-2.6-amino-4-phénol  $C^6H^2(Br^2)_{2.6}(NH^2)_4(OH)_1$

Dibromo-2.6-iodo-4-phénol  $C^6H^2(Br^2)_{2.6}(I)_4(OH)_1$

Chloro-2-iodo-4-phénol  $C^6H^3(Cl)_2(I)_4(OH)_1$

Nous avons préparé l'iodo-4-phénol en vue de faire réagir sur cet isomère le brome, puis le chlore.

L'action du brome en solution acétique nous a fourni une méthode nouvelle de préparation du bromo-2-iodo-4-phénol et du dibromo-2.6-iodo-4-phénol déjà décrits.

Nous avons refait le travail des auteurs qui ont préparé le dibromo-2.6-iodo-4-phénol en traitant par l'acide iodhydrique le diazo du dibromo-2.6-amino-4-phénol obtenu par réduction du dibromo-2.6-nitro-4-phénol. Nous décrirons les modes de

préparation de ces composés, décrits très succinctement par les auteurs.

L'action du chlore, même en excès, sur l'iodo-4-phénol en solution acétique, nous a donné, avec un mauvais rendement, seulement le chloro-2-iodo-4-phénol ; nous n'avons pas pu obtenir le dichloro-2.6-iodo-4-phénol décrit par Brazier et H. Mc Combie (1).

#### 1° HISTORIQUE

L'iodo-4-phénol a été préparé par Griess (2) par diazotation de la p. iodo-aniline et ébullition du sulfate du diazo avec l'eau.

Nölting et Wrzesinsky (3), Nölting et Stricker (4), puis Neumann (5) l'ont préparé en diazotant le p. aminophénol, puis en décomposant le diazo avec l'acide iodhydrique.

Hollman et Rinkes (6) ont obtenu l'iodo-4-phénol en faisant réagir sur le phénol de l'iode ioduré employé en excès et de la soude. En traitant ensuite la liqueur décolorée par l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu un mélange de phénols iodés et de phénol qu'ils ont séparés difficilement par distillation dans le vide. Ils ont pu isoler l'iodo-4-phénol du produit constituant des polyiodophénols.

D'après Nölting et Stricker (7), l'iodo-4-phénol fond à 93-94° ; d'après Neumann (8) il fond à 92°.

---

(1) *Chem. Soc.*, t. 101, 1912 ; p. 968-977.

(2) *Zeits f. Chem.*, t. 1, 1865 ; p. 427.

(3) *D. ch. G.*, t. 8, 1875, p. 280.

(4) *D. ch. G.*, t. 20, 1887, p. 3021.

(5) *Liebigs Ann.*, t. 241, 1887, p. 74.

(6) *Rec. Tr. Pays-Bas*, t. 30, 1911, p. 96. 2° série. 15.

(7) *Loc. cit.*

(8) *Loc. cit.*

Son éther acétique cristallise dans l'alcool méthylique étendu ; point de fusion 32-32° 5.

L'éther benzoïque cristallise dans l'alcool ou l'acétone étendu d'eau et fond à 118° 5-119° 5.

Le bromo-2-iodo-4-phénol a été obtenu par G. King et H. Mc Combie (1). Ces auteurs ont préparé, avec le bromo-2-phénol, le bromo-2-nitro-4-phénol, enfin le diazo de la base correspondante décomposé par l'acide iodhydrique a été transformé en bromo-2-iodo-4-phénol.

Il cristallise dans l'eau ou dans l'éther de pétrole en aiguilles prismatiques, blanches, fusibles à 51°.

L'éther acétique cristallisé dans l'éther de pétrole constitue des aiguilles, fondant à 52°, très solubles dans l'alcool.

Le dibromo-2.6-nitro-4-phénol a été préparé par Möhlau et Ullmann (2) en ajoutant une dissolution de p. nitrophénol dans l'acide acétique à une solution acétique, bien refroidie, de brome. On termine la réaction en chauffant le mélange au B. M. pendant quelques instants. Ce composé fond à 141°.

Le dibromo-2.6-iodo-4-phénol a été obtenu par G. King et H. Mc Combie (3) en réduisant le nitro-4-dibromo-2.6-phénol par l'étain et l'acide chlorhydrique et en transformant le diazo de la base ainsi préparé en phénol iodé.

Il cristallise dans l'éther de pétrole ou dans un

---

(1) *Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 231.

(2) *Liebigs Ann.*, t. 289, 1895, p. 95.

(3) *Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 220-227.

mélange d'alcool méthylique et d'eau en longues aiguilles blanches, fusibles à 105°.

Les auteurs ont préparé son éther acétique : aiguilles incolores fondant à 87°.

Brazier et H. Mc Combie (1), en saturant de chlore une solution refroidie à 0° de p. iodophénol dans le tétrachlorure de carbone, ont obtenu un iododichlorure qui se décompose, par perte de gaz chlorhydrique, en chloro-2-iodo-4-phénol.

Il cristallise dans le chloroforme en aiguilles, fusibles à 54°, très solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther de pétrole.

Son éther acétique forme des prismes fondant à 49°.

Le chloro-2-iodo-4-phénol, chloré à son tour, donne un chloro-iodo-dichlorure instable se transformant en dichloro-2.6-iodo-4-phénol, aiguilles, fusibles à 91-92°. — Éther acétique, point de fusion : 72°.

## 2° PRÉPARATION DE L'iodo-4-PHÉNOL



Les auteurs (2), qui ont obtenu cet isomère en partant de l'amino-4-phénol, n'indiquant pas les conditions de sa préparation, nous avons dû faire plusieurs essais avant d'obtenir un rendement satisfaisant.

Le para-aminophénol du commerce qui nous a servi a été transformé en sulfate : 11 gr. de la base

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Nölting et Wrzesinsky, Nölting et Stricker, Neumann: *loc. cit.*

sont additionnés d'eau et de la quantité nécessaire d'acide sulfurique (soit 5 gr.). On porte le mélange, étendu à 100-120 cm<sup>3</sup>, à l'ébullition et on filtre la solution obtenue.

Par refroidissement, la liqueur abandonne une grande partie du sulfate de p. aminophénol en beaux cristaux à reflets bleus, réfringents; l'eau-mère concentrée par évaporation au B. M. fournit le reste du produit.

On dissout 47 gr. 40 de sulfate de p. aminophénol dans un demi-litre d'eau additionné de 55 gr. d'acide sulfurique. Dans la solution refroidie à 0°, on introduit peu à peu et en agitant, à l'aide d'un agitateur mécanique, une dissolution refroidie renfermant 22 gr. 75 de nitrite de sodium pour 100 cm<sup>3</sup> d'eau. La diazotation terminée, on verse la solution du diazo dans une dissolution tiède de 49 gr. 80 d'iodure de potassium dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. On élève peu à peu la température de la liqueur vers 90-95°; de l'azote se dégage et un précipité huileux, coloré, apparaît. Après refroidissement, on décante la liqueur sulfurique et on entraîne le p. iodophénol à la vapeur d'eau.

Il distille, un peu coloré par l'iode qu'on enlève avec une solution de gaz sulfureux. Séparé des eaux-mères il forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 92°, un peu solubles dans l'eau, possédant une odeur forte, persistante.

Les eaux-mères nous ont servi pour fournir le courant de vapeur d'eau. Le rendement est de 20 gr.

L'éther acétique cristallise en paillettes blan-

ches, réfringentes, d'odeur plutôt agréable, fusibles à 32°.

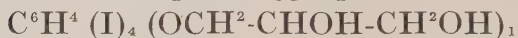
L'éter benzoïque, que nous avons aussi préparé, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, réfringentes, fondant à 120°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 3310 ; I Ag, 0 gr. 2405. — Trouvé : I 0/0, 39.27.

Calculé pour  $C^{12}H^9O^2I$  : I 0/0, 39.17.

*Iodo-4-phénoxypropanediol*



Pour préparer ce composé nouveau, on dissout 4 gr. 40 de p. iodo-phénol dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu ; on ajoute à la solution, une dissolution concentrée renfermant 1 gr. 12 de potasse puis, en refroidissant, un léger excès de monochlorhydrine de la glycérine (soit 2 gr. 50).

La liqueur qui s'échauffe un peu pendant cette addition est abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures.

On termine la réaction en portant le mélange à l'ébullition pendant 2 heures ; on distille l'alcool et on additionne d'eau le résidu. Le précipité blanc cristallin obtenu est essoré, lavé et séché ; le rendement est voisin du rendement théorique.

On purifie ce dérivé en le dissolvant à chaud dans le chloroforme ; la solution à froid abandonne l'iodo-4-phénoxypropanediol en petits cristaux blancs, inodores, réfringents, fusibles à 104°. Ce composé est assez soluble dans les divers solvants organiques.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 217 ; I Ag, 0 gr. 1735. — Trouvé : I 0/0, 43.21.

Calculé pour  $C^9 H^{11} O^3 I$  : I 0/0, 43.16.

### 3° BROMO-2-iodo-4-PHÉNOL



On a préparé cet isomère bromoiodé en faisant réagir le brome sur l'iodo-4-phénol en solution acétique.

Dans une dissolution de 4 gr. 40 (1 mol.) du p. iodophénol dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on introduit 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique renfermant 3 gr. 40 de brome (1 mol) ; la liqueur s'échauffe sensiblement. Après trois heures de contact, on chauffe la solution, rouge cerise, au B. M. à 60°, puis à 80° ; à cette température la solution brunit.

Après refroidissement, on verse la liqueur redevenue rouge dans trois quarts de litre d'eau : un précipité huileux, coloré, se solidifie bientôt. On le purifie en le distillant dans un courant de vapeur d'eau. Il passe un composé, qui, essoré et séché, fond à 48-50°.

L'eau-mère renferme un peu d'iode.

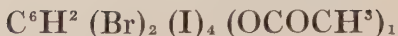
Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, réfringentes, d'odeur forte, pénétrante, fusibles à 52°.

ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 217 ; I Ag, 0 gr. 162. — Trouvé : I 0/0, 40.35.

Calculé pour  $C^6 H^4 O I Br$  : I 0/0, 42.46.

*Éther acétique*



On maintient une demi-heure à l'ébullition 2 gr. 20 du bromo-2-iodo-4-phénol additionné de 2 gr. 50 d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse la solution dans l'eau ; le précipité huileux formé s'est solidifié au bout de quelques jours. On le recueille, le lave, le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'éther de pétrole en prismes volumineux, fusibles à 52°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 2345 ; I Ag, 0 gr. 1645. — Trouvé : I 0/0, 38.02.

Calculé pour  $\text{C}^8 \text{H}^6 \text{O}^2 \text{Br I}$  : I 0/0, 37.20.

**4° DIBROMO-2.6-iodo-4-PHÉNOL**



Nous avons préparé le dibromo-2.6-iodo-4-phénol par la méthode de G. King et H. Mc Combie (1), qu'ils ont décrite très sommairement, puis aussi par une méthode nouvelle qui consiste à faire agir le brome sur une solution acétique du p. iodo-phénol.

§ 1. *Préparation à partir du p. nitrophénol*

Cette opération se divisera en trois parties :

a) *Préparation du nitro-4-dibromo-2.6-phénol.*



Möhlau et Ullmann, qui ont obtenu ce com-

---

(1) *Loc. cit.*

posé ainsi que la base provenant de sa réduction, indiquent très succinctement les conditions de leur préparation.

Dans une dissolution de 13 gr. de paranitrophénol (1 mol.) dans 100 gr. d'acide acétique, on introduit une solution de 32 gr. de brome (2 mol.) dans 30 gr. d'acide acétique. La température du mélange s'élève de quelques degrés; on maintient la liqueur à la température du B. M. bouillant pendant une heure.

La solution refroidie est versée dans l'eau. Le précipité formé est recueilli, lavé, puis dissous à chaud dans l'alcool. La solution en se refroidissant fournit de petits cristaux jaunâtres, qui fondent à 146° en se décomposant brusquement.

Les eaux-mères concentrées par distillation d'une partie d'alcool donnent une nouvelle quantité de cristaux, fusibles également à 146°. Le rendement total est de 22 gr. 50.

Möhlau et Ullmann (1) indiquent comme point de fusion de ce composé 141°; notre dérivé fondant à 146° est pur.

b) *Préparation du chlorhydrate de l'amino-4-dibromo-2.6-phénol.*



Dans un ballon contenant 7 à 8 gr. d'étain et la moitié de l'acide chlorhydrique nécessaire, soit 15 cm<sup>3</sup>, on ajoute alternativement et peu à peu, en chauffant avec précaution et en agitant, 5 gr. 60 de p. nitrodibromophénol et 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique.

---

(1) *Loc. cit.*

Pour achever la réduction, on chauffe jusqu'à dissolution complète du sel double d'étain et d'amine.

Cette opération a été faite plusieurs fois avec 5 gr. 60 de nitrodibromophénol.

Après refroidissement, on essore le sel double d'étain et d'amine que l'on dissout dans 300 à 400 cm<sup>3</sup> d'eau. On précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré ; la solution limpide, séparée du sulfure d'étain et distillée dans le vide, abandonne le chlorhydrate d' amino-4-dibromo-2.6-phénol sous forme de cristaux blancs grisâtres que l'on sépare des eaux-mères et que l'on sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique et de potasse.

Les eaux-mères, traitées par le bicarbonate de sodium, fournissent l'aminodibromophénol sous forme d'un produit bleuâtre qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 196-198° en se décomposant.

Les auteurs (1) indiquent que cette base fond à 191,5-192° 5.

Nous avons remarqué que la solution aqueuse du chlorhydrate de p. aminodibromophénol débarrassée de l'hydrogène sulfuré prend à l'air, par suite d'une oxydation, une belle coloration bleue.

c) *Diazotation du chlorhydrate d'aminodibromophénol et transformation du sel de diazonium en dibromoiodophénol.*

On dissout 6 gr. 10 du sel de l'amine dans 120 cm<sup>3</sup> d'eau chaude ; la liqueur bleue devient rougeâtre. La solution, filtrée chaude pour séparer un

---

(1) G. KING et H. MC COMBIE, *loc. cit.*

léger précipité gris, est additionnée de 6 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique. La liqueur sulfurique est refroidie à 0°, tout en l'agitant avec un agitateur mécanique, de façon à obtenir le sulfate de la base à l'état très divisé, puis additionnée peu à peu, en continuant à agiter, d'une solution aqueuse refroidie, renfermant 1 gr. 50 de nitrite de sodium. Le sulfate de diazonium est peu soluble et jaunâtre.

Quand la diazotation est terminée, on ajoute au mélange 7 à 8 gr. d'acide iodhydrique concentré refroidi. On porte lentement la liqueur colorée vers 90° ; il y a dégagement d'azote à partir de 70°. La réaction terminée, on ajoute à la liqueur refroidie un peu de gaz sulfureux pour éliminer l'iode en excès, puis on l'étend d'eau pour précipiter le phénol trihalogéné.

Pour purifier le produit coloré obtenu, on le dissout dans l'alcool et on maintient à l'ébullition la solution additionnée de noir de sang.

La liqueur filtrée est concentrée par distillation d'une partie de l'alcool. En refroidissant, la solution alcoolique abandonne l'iodo-4-dibromo-2.6-phénol en aiguilles rosées, d'odeur forte et tenace, fusibles à 103-105°. L'eau-mère additionnée d'un peu d'eau donne encore un peu de phénol halogéné fondant à 100-103°. Le rendement total est de 3 gr. 90.

Le dibromo-2.6-iodo-4-phénol est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, moins dans l'éther de pétrole ; il ne se laisse guère entraîner par la vapeur d'eau.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 3015 ; Br Ag + I Ag, 0 gr. 482.

Calculé pour  $C^6H^3Br^2IO$ ;  $BrAg + IAg$ , 0 gr. 4869.

*Éther acétique*



Il a été obtenu en chauffant à l'ébullition pendant une heure 2 gr. 15 de dibromoiiodophénol additionné de 5 gr. d'anhydride acétique. On verse la liqueur refroidie dans l'eau; le précipité jaunâtre obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Par refroidissement de la solution, l'éther-sel cristallise en aiguilles fines, brillantes, agglomérées, fusibles à  $87^\circ$ . Cet éther est très soluble dans le benzène.

ANALYSE. — Dosage de l'iode et du brome par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

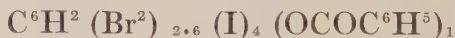
Subst., 0 gr. 203;  $IAg$ , 0 gr. 1135. — Trouvé :  $I$  0/0, 30.22.

Calculé pour  $C^6H^5O^2Br^2I$  :  $I$  0/0, 30.02.

Subst., 0 gr. 203;  $BrAg$ , 0 gr. 178. — Trouvé :  $Br$  0/0, 37.31.

Calculé pour  $C^6H^5O^2Br^2I$ :  $Br$  0/0, 38.07.

*Éther benzoïque*



On maintient à l'ébullition 1 gr. du dibromo-2.6-iodo-4-phénol avec un léger excès de chlorure de benzoyle. La réaction terminée, on verse le mélange refroidi dans l'eau. Le précipité huileux est traité à plusieurs reprises par la soude étendue, puis l'éther-sel est cristallisé dans l'alcool.

Il forme des cristaux aplatis, roses, réfringents, fusibles à  $96-97^\circ$ , très solubles dans le benzène. Recristallisé dans l'alcool le point de fusion est resté le même.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 223; I Ag, 0 gr. 105. — Trouvé : I 0/0, 25.43.

Calculé pour  $C^{13}H^7O^2Br^2I$  : I 0/0, 26.33.

*Éther-oxyde éthylique*



A une solution de 1 gr. 90 de dibromiodophénol dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de soude (N), puis 1 gr. 20 d'iodure d'éthyle et on maintient la dissolution une heure à l'ébullition avec réfrigérant ascendant. On distille l'alcool, et on verse le résidu dans l'eau.

L'éther-oxyde précipité est recueilli, puis lavé avec de la soude étendue, puis à l'eau, enfin cristallisé dans l'alcool. Il est en longues aiguilles, fines, blanches, soyeuses, fondant à 81°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 223 ; I Ag, 0 gr. 1235. — Trouvé : I 0/0, 29.88.

Calculé pour  $C^8H^7OBr^2I$  : I 0/0, 31.27.

§ 2. *Préparation à partir du para iodophénol*

Dans une dissolution de 4 gr. 40 de p. iodophénol (1 mol.) dans 75 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on introduit 6 gr. 50 (2 mol.) de brome en solution dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On porte lentement la liqueur rouge au B. M. vers 80° pendant quelques instants ; la solution brunit.

Après refroidissement, on la verse dans l'eau. On sépare le précipité coloré, pulvérulent, des eaux-mères.

Les eaux-mères renferment de l'iode qui a été

déplacé dans la réaction sous l'influence du brome : il y a eu production, à côté du dibromo-2.6-iodo-4-phénol, d'une certaine quantité du tribromo-2.4.6-phénol.

Le rendement en phénol dibromiodé brut est de 6 gr. 50.

On purifie le dibromiodophénol par des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 60° ; la première cristallisation, 1 gr. 60, fournit, à côté d'aiguilles incolores, longues, dures, fondant mal à 87-97°, et renfermant de l'iode, une petite quantité de fines aiguilles, fusibles à 87-95°, exemptes d'iode et constituées par du tribromophénol. Les deuxièmes et troisièmes cristallisations (3 gr. 10) donnent des aiguilles fines, flexibles, blanches, fondant à 96-97°. La dernière cristallisation fournit un produit fusible à 93-94°, s'altérant vers 110°, renfermant de l'iode et du p. iodophénol qui n'a pas réagi (0 gr. 80).

La première fraction (1 gr. 60) recristallisée dans l'alcool faible a donné des aiguilles longues, fines, fusibles à 99-100°.

On a traité les autres portions (3 gr. 90) par un courant de vapeur d'eau afin d'éliminer l'iodo-4-phénol. Le produit non entraîné cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles fondant à 95-96°.

On n'a pas pu, par d'autres cristallisations, élever le point de fusion des produits donnant ces deux sortes de cristaux, qui constituent le dibromo-2.6-iodo-4-phénol souillé d'un peu de phénol tribromé impossible à séparer, en raison de la similitude de leurs propriétés.

Les analyses d'iode et du brome montrent bien que notre produit renferme une trace du tribromophénol.

ANALYSE. — Dosage de l'iode et du brome par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 2815 et 0 gr. 2320 ; I Ag, 0 gr. 1705 et 0 gr. 1385. — Trouvé : I 0/0, 32.73 et 32.31.

Calculé pour  $C^6 H^3 O Br^2 I$  : I 0/0, 33.59.

Subst., 0 gr. 1945 ; Br Ag, 0 gr. 203. — Trouvé : Br 0/0, 44.45.

Calculé pour  $C^6 H^3 O Br^2 I$  : Br 0/0, 42.30.

Si au lieu de porter le mélange réagissant, solution acétique du p. iodophénol et solution acétique de brome, à la température de  $80^\circ$ , on le laisse au repos à froid pendant quelques heures, on n'évite pas le déplacement d'une partie de l'iode par le brome, mais le rendement est légèrement amélioré.

Le produit brut cristallisé dans l'alcool à  $60^\circ$  a fourni une première portion (5 gr.) formé d'aiguilles brillantes fondant bien à  $99-100^\circ$ .

Nous avons fait des essais de fixation du brome sur le para iodophénol au moyen d'une solution de 20 gr. de brome et 40 gr. de bromure de potassium dans  $250\text{ cm}^3$  d'eau sans addition d'alcalin, puis en présence de soude ou de carbonate de sodium et acidulation par l'acide sulfurique étendu.

Dans ces essais aussi, le p. iodophénol perd de l'iode et les rendements sont mauvais ; à côté du dibromo-2.6-iodo-4-phénol encore impur fondant vers  $100^\circ$ , il se forme une quantité importante d'un produit noir résineux insoluble.

Afin de mieux identifier le dibromo-2.6-iodo-4-phénol ainsi obtenu avec celui préparé par le pro-

cédé précédent, nous avons préparé l'éther-acétique et l'éther-oxyde éthylique.

*Éther acétique*



Préparé avec le phénol dibromo-iodé fondant à 99-100° et l'anhydride acétique, ce corps cristallise dans l'alcool à 60° en grosses aiguilles, blanches, réfringentes, fusibles à 87-88°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 266 ; I Ag, 0 gr. 1385. — Trouvé: I 0/0, 28.18.

Calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2\text{Br}^2\text{I}$  : I 0/0, 30.02.

*Éther benzoïque*



Il a été préparé comme celui issu du diazo du dibromo-2.6-amino-4-phénol. Cristallisé dans l'alcool, il constitue des cristaux aplatis, blancs, réfringents, fondant à 94°, très solubles dans le benzène.

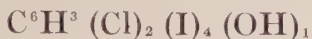
*Éther-oxyde éthylique*



Préparé suivant la méthode habituelle, cet éther-oxyde cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fines, soyeuses, blanches, fusibles à 76°.

Pour la préparation des deux derniers dérivés, éther benzoïque et éther-oxyde éthylique, nous sommes partis d'un produit incomplètement purifié, fondant à 95° ; les points de fusion diffèrent de ceux des éthers benzoïque (96-97°), éther-oxyde éthylique (81°), préparés avec le dibromo-2.6-iodo-4-phénol issu du diazo fondant à 100-103°.

**5° CHLORO-2-iodo-4-PHÉNOL**



A une solution, refroidie dans l'eau glacée, de 2 gr. 20 du p. iodophénol (1 mol.) dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte 1 gr. 50 de chlorure de sulfuryle (1 mol.). Il se forme bientôt un dépôt cristallin jaune pâle qui disparaît quand le mélange revient à la température du laboratoire. La solution, mise au B. M., est portée progressivement à 70° : la liqueur devient rouge. On la refroidit et on la verse dans l'eau ; après un repos de quelques heures, il se forme, à côté d'une huile incolore, des cristaux blancs, qui, séchés dans le vide, fondent à 52° et présentent toutes les propriétés du chloro-2-iodo-4-phénol.

Les eaux-mères renferment de l'iode qui a été déplacé ; aussi, le rendement n'est pas satisfaisant.

En opérant dans des conditions identiques, sauf que le mélange n'a pas été chauffé, on n'a pas évité le départ de l'iode d'une grande partie du p. iodophénol et le rendement n'a pas été amélioré.

ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 1800 ; I Ag, 0 gr. 1655. — Trouvé: I 0/0, 49.67.

Calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^4\text{OClI}$  : I 0/0, 49.89.

**6° ESSAI DE PRÉPARATION**

**DU DICHLORO-2.6-iodo-4-PHÉNOL**

On ajoute lentement 2 gr. 80 de chlorure de sulfuryle (2 mol.) dans une solution, maintenue vers 0°, renfermant 2 gr. 20 de p. iodophénol

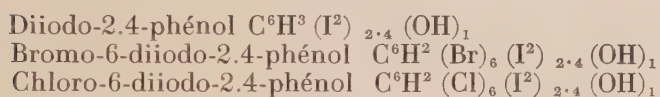
(1 mol.) dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La liqueur jaunit, puis un précipité cristallin jaune se forme. Le mélange, retiré de la glace, est porté progressivement au B. M. à la température de 70°. On verse ensuite la solution jaune foncé dans l'eau ; le précipité huileux formé donne à la longue des cristaux que l'on essore et que l'on sèche sur l'acide sulfurique.

Ils fondent à 50-52° et sont constitués, vu leurs autres propriétés, par le chloro-2-iodo-4-phénol et non par le dichloro-2.6-iodo-4-phénol cherché.

Les eaux-mères renferment de l'iode qui a été déplacé du p. iodophénol par l'action du chlore ; le rendement est médiocre.

### CHAPITRE III

#### *Action du brome et du chlore sur le diiodo-2.4-phénol*



Le diiodo-2.4-phénol a été préparé comme l'a indiqué M. Brenans (1), et aussi par un nouveau procédé, en réduisant au moyen du zinc en milieu acétique le triiodo-2.4.6-phénol formé en même temps que le phénol diiodé.

Le diiodo-2.4-phénol des deux origines, traité par le brome, nous a permis de préparer le bromo-6-diiodo-2.4-phénol qui n'a pas encore été décrit.

Ce phénol trihalogéné se transforme, sous l'influence du carbonate de sodium, en un composé rouge insoluble, analogue au rouge de Lautemann. Mais ce corps rouge renferme de l'iode et aussi du brome.

En traitant ce phénol diiodé par le chlore, nous avons préparé le chloro-6-diiodo-2.4-phénol qui se

---

(1) *Thèses de Doctorat ès Sciences Physiques*, Paris, 1914, p. 31.

forme dans la décomposition d'un iododichlorure, ainsi que l'indiquent G. King et H. Mc Combie (1).

Quelques éthers-sels et éthers-oxydes sont également préparés afin de mieux caractériser ces phénols polyhalogénés.

#### 1° HISTORIQUE

Neumann (2) a préparé le diiodo-2.4-phénol, par l'action, à basse température, de l'acide sulfurique sur l'ortho ou le paraiodophénol.

Schall (3) l'a obtenu aussi en remplaçant, par l'intermédiaire du diazo, le groupement  $(-\text{NH}^2)$  de l'aniline diiodée  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{I}^2)_{2.4}(\text{NH}^2)_1$  par le groupe oxhydrile phénolique.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à  $72^\circ$  ; il distille avec la vapeur d'eau.

M. Brenans (4), en traitant dans certaines conditions le phénol en solution alcaline par l'iode ioduré, a obtenu tantôt un mélange de diiodo-2.4-phénol et de triiodo-2.4.6-phénol, faciles à séparer, tantôt le triiodophénol seul.

G. King et H. Mc Combie (5) ont obtenu, par l'action du chlore sur une solution de diiodo-2.4-phénol dans le tétrachlorure de carbone refroidi à  $0^\circ$ , un iodophénol dichlorure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}^2\text{I}^2$ , qui se décompose, par perte de gaz chlorhydrique et d'un peu d'iode, en chloro-6-diiodo-2.4-phénol, fondant à  $99^\circ$ . Rendement 22 0/0.

---

(1) *Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 229.

(2) *Liebigs Ann.*, t. 241, 1887, p. 68.

(3) *Loc. cit.*

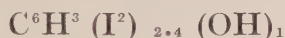
(4) *Loc. cit.*

(5) *Loc. cit.*

Ces auteurs ont décrit son éther acétique, point de fusion 74-75° et son éther benzoïque comme un composé incristallisable, fondant vers 92°.

Plus récemment, Kohn et R. Rabinowitsch (1) ont obtenu le chloro-6-diiodo-2.4-phénol, en faisant réagir sur le chloro-2-phénol l'iode et la soude. Le point de fusion indiqué par ces auteurs est 96° ; le point de fusion de son éther-oxyde méthylique  $C^6H^2 (Cl)_6 (I^2)_{2.4} (OCH^3)_1$  est 65°.

## 2° PRÉPARATION DU DIIODO-2.4-PHÉNOL



Ce phénol diiodé a été préparé de deux façons :

1° Par l'action de l'iode sur le phénol en présence de la soude ;

2° Par réduction du phénol triiodé formé dans la précédente préparation.

### § 1. Préparation par action de l'iode sur le phénol en présence de la soude

Dans une dissolution de 9 gr. 40 de phénol pur (1 mol.) dans 200 cm<sup>3</sup> de soude (N) (2 mol.), on verse peu à peu, et en agitant, une solution aqueuse d'iode ioduré renfermant 50 gr. 80 d'iode (2 mol.) et 60 gr. d'iodure de potassium. Un précipité blanc se dépose ; on abandonne le mélange au repos pendant 24 heures.

Ce précipité, légèrement coloré par une faible quantité d'iode, est lavé, essoré, puis traité par un courant de vapeur d'eau. Le diiodo-2.4-phénol, qui passe à la distillation, constitue un composé blanc

---

(1) *Monatshefte f. Chem.*, t. 48, 1927, p. 358.

floconneux. Lavé et séché il pèse 8 gr. et fond à 70-71°.

Purification : Ce composé renferme toutefois une trace de phénol monoiodé ainsi qu'un peu de triiodophénol. Pour le purifier, on prépare son éther acétique qu'on obtient pur par des cristallisations fractionnées; l'éther-sel est ensuite saponifié par la soude.

On maintient à l'ébullition les 8 gr. de phénol diiodé dissous dans 15 gr. d'anhydride acétique au bain d'huile une heure durant. Après refroidissement, la liqueur acétique est versée dans l'eau. L'éther, à l'état de précipité grenu, est lavé puis cristallisé dans l'alcool : les premières fractions constituent des prismes blancs fondant à 71°, tandis que la dernière fraction, renfermant l'éther acétique du phénol monoiodé, forme une pâte huileuse, jaunâtre.

L'ensemble des cristaux fondant à 71°, pesant 8 gr. environ, est dissous dans 50 gr. d'alcool additionné de 45 cm<sup>3</sup> de soude (N). La liqueur est maintenue une heure à l'ébullition avec réfrigérant ascendant. La saponification terminée, on distille l'alcool et on étend d'eau le résidu. La solution est filtrée puis acidulée par l'acide sulfurique dilué.

Le diiodo-2.4-phénol précipite à l'état pur.

Ainsi purifié, le diiodo-2.4-phénol forme de petites aiguilles fines, blanches, fusibles à 72°, un peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, moins dans l'acide acétique et le benzène.

ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne:

Subst., 0 gr. 2615 ; I Ag, 0 gr. 3565. — Trouvé :  
I 0/0, 73.76.

Calculé pour  $C^6 H^4 I^2 O$  : I 0/0, 73.38.

§ 2. *Préparation par réduction du phénol triiodé  
formé dans l'opération précédente*

Cette opération comprendra deux parties :

a) *Purification du triiodophénol.* — Dans la précédente préparation on obtient, à côté des 8 gr. de phénol diiodé, 15 gr. de triiodo-2.4.6-phénol non entraîné.

Ainsi obtenu, le phénol triiodé brut forme une poudre insoluble d'un blanc grisâtre, fondant mal. On le dissout dans la soude étendue, puis la solution filtrée est acidulée par l'acide sulfurique. Le triiodophénol précipité ainsi est séché, puis mis en solution dans le benzène à chaud. Par refroidissement de la liqueur, le triiodophénol cristallise en fines aiguilles blanches, réfringentes, fusibles à  $157^{\circ}$ .

b) *Transformation du triiodo-2.4.6-phénol en diiodo-2.4-phénol.* — Dans 80 gr. d'acide acétique, on introduit 20 gr. de triiodophénol pur, puis, peu à peu et en agitant, 20 gr. de poudre de zinc ; le mélange s'échauffe. On le maintient à une faible ébullition pendant une heure dans un vase d'Erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Après refroidissement, on essore le magma cristallin formé du triiodophénol qui n'a pas été réduit, d'acétate de zinc et du zinc en excès. On le sèche puis on l'épuise par le benzène bouillant qui dissout seulement le phénol triiodé ; par refroidissement ce dernier cristallise à l'état pur. Ainsi récu-

péré, il peut servir à une nouvelle préparation du diiodo-2.4-phénol.

La solution acétique est additionnée d'eau qui précipite le diiodophénol formé mélangé d'un peu de triiodophénol. On traite le produit recueilli par un courant de vapeur d'eau : le phénol diiodé seul est entraîné. Le rendement est de 9 à 10 gr.

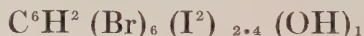
La faible quantité de phénol triiodé non entraîné peut être récupéré de nouveau.

Le phénol diiodé ainsi obtenu est bien l'isomère  $C^6H^3(I^2)_{2.4}(OH)_1$ . Son point de fusion  $71-72^\circ$ , celui de son éther acétique  $71-72^\circ$ , ainsi que d'autres propriétés l'identifient avec l'isomère 1.2.4.

Dans l'action réductrice du zinc et de l'acide acétique sur le triiodo-2.4.6-phénol, faite dans les conditions indiquées ci-dessus, c'est l'atome d'iode en ortho qui est éliminé d'abord.

En prolongeant l'action à chaud du mélange réducteur sur le phénol triiodé, on arrive à le transformer presque intégralement en un mélange de phénol et d'iodo-2-phénol.

### 3° BROMO-6-DIIODO-2.4-PHÉNOL



Pour obtenir cet isomère nouveau, on dissout au B. M. 10 gr. 40 du diiodo-2.4-phénol (1 mol.) dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable ; on refroidit la solution vers  $25^\circ$  environ sans que le phénol halogéné cristallise. On ajoute à la liqueur, d'une seule fois, une dissolution de 5 gr. de brome (1 mol.) dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ; la température du mélange s'élève de quelques degrés.

Au bout de peu de temps, des aiguilles du composé bromiodé apparaissent dans la liqueur qui se décolore partiellement. Après un contact de plusieurs heures, on sépare les cristaux des eaux-mères : leur poids atteint la moitié du poids total. On étend les eaux-mères avec de l'eau ; on recueille le précipité formé, on le lave, on le sèche.

L'ensemble des cristaux et du précipité pèse de 10 à 12 gr.

Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'alcool, forment des aiguilles incolores, fondant à 128°.

Le précipité, purifié de même, donne une forte proportion d'aiguilles fondant à 128° ; les dernières cristallisations fournissent un composé fondant vers 120°.

Cet isomère trihalogéné est très soluble dans les solvants usuels, moins dans l'alcool et l'acide acétique.

ANALYSE. — Dosage de l'iode et du brome par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 245 ; I Ag, 0 gr. 2735. — Trouvé : I 0/0, 60.32.

Calculé pour  $C^6 H^3 O Br I^2$  : I 0/0, 59.75.

Subst., 0 gr. 4747 ; Br Ag, 0 gr. 2070. — Trouvé : Br 0/0, 18.55.

Calculé pour  $C^6 H^3 O Br I^2$  : Br 0/0, 18.81.

Pour mieux caractériser ce bromodiiodophénol, nous avons préparé son éther acétique, benzoïque et son éther-oxyde éthylique.

#### *Ether acétique*



Cet éther a été obtenu en maintenant une heure

à l'ébullition, au bain d'huile et avec réfrigérant ascendant, un mélange de 6 gr. 15 du phénol bromodiiodé avec 15 gr. d'anhydride acétique. On verse la solution refroidie dans un grand volume d'eau. Un précipité blanc apparaît immédiatement ; il est essoré, lavé et séché, puis dissous dans l'alcool chaud ; par refroidissement de la solution, l'éther-sel cristallise en aiguilles fines, soyeuses, fusibles à 121°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 3016 ; I Ag, 0 gr. 295. — Trouvé : I 0/0, 52.85.

Calculé pour  $C^8 H^5 O^2 Br I^2$  : I 0/0, 54.37.

*Ether benzoïque*



Il a été préparé en chauffant vers 125°, une heure durant, le bromo-diiodophénol avec un excès de chlorure de benzoyle. Le mélange refroidi, pris en masse, est purifié par lavage avec une solution alcaline étendue et tiède, puis par cristallisation dans l'alcool additionné de benzène.

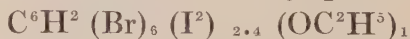
Lamelles agglomérées, incolores, brillantes, fusibles à 118°, très solubles dans le benzène, moins dans l'alcool et l'acide acétique.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 2815 ; I Ag, 0 gr. 2520. — Trouvé : I 0/0, 48.38.

Calculé pour  $C^{13} H^7 O^2 Br I^2$  : I 0/0, 47.99.

*Ether-oxyde éthylique*



A une dissolution de 2 gr. 15 du phénol bromodiiodé dans 20 gr. d'alcool absolu, on ajoute 7 à

8 cm<sup>3</sup> de soude (N), puis 3 gr. d'iodure d'éthyle. On maintient la solution une heure au B. M. bouillant, avec réfrigérant à reflux ; un composé huileux constituant l'éther-oxyde se précipite bientôt. On distille l'alcool, on étend le résidu avec de l'eau : le corps huileux se solidifie. On le recueille, le lave avec une solution de soude diluée pour enlever un peu du phénol échappé à la réaction, puis à l'eau et on le sèche.

Cristallisé dans l'alcool, il forme des aiguilles longues, fines, réfringentes, fusibles à 76°.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 4515 ; I Ag, 0 gr. 4665. — Trouvé : I 0/0, 55.84.

Calculé pour C<sup>8</sup> H<sup>7</sup> O Br I<sup>2</sup> : I 0/0, 56,05.

*Transformation du bromo-6-diiodo-2.4-phénol en un composé bromo-iodé, rouge, insoluble.*

Le bromo-6-diiodo-2.4-phénol se dissout dans une solution de carbonate de sodium. Quand la solution renferme un grand excès de carbonate, elle dépose, par agitation, déjà à froid, mais plus rapidement à chaud, un composé rouge, insoluble, renfermant du brome et de l'iode ; ce produit rappelle par sa couleur et ses propriétés le rouge de Lautemann.

Les eaux-mères alcalines renferment également du brome et de l'iode.

Cette transformation du bromodiiodophénol en composé rouge a lieu aussi, mais incomplètement, par l'action de l'iode ou du brome ou d'un persulfate alcalin sur la solution alcaline du bromo-6-diiodo-2.4-phénol.

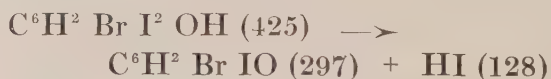
En additionnant le bromo-6-diiodo-2.4-phénol de dix fois son poids d'eau et de trois fois son poids de carbonate de sodium, on voit que, si on agite la liqueur, le produit se transforme déjà à froid en un composé rouge.

On achève la réaction en maintenant le mélange au B. M. bouillant pendant 2 à 3 heures, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évapore. On étend la liqueur avec de l'eau chaude ; on recueille sur un filtre taré le composé rouge et on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus alcaline, puis à l'alcool chaud. On le sèche à 100° et on le pèse.

Nous avons répété trois fois cette préparation :

Bromodiiodophénol soumis à la réaction :  
1 gr. 06, 1 gr. 06 et 0 gr. 425. — Rouge obtenu :  
0 gr. 742, 0 gr. 797 et 0 gr. 3025.

Si on suppose que dans cette transformation le bromo-6-diiodo-2.4-phénol perd seulement une molécule d'acide iodhydrique, à la façon du triiodophénol d'après le schéma :



on voit que les chiffres trouvés sont voisins des chiffres théoriques qui sont 0 gr. 7425 et 0 gr. 297 pour 1 gr. 06 et 0 gr. 425 de produit mis en œuvre.

Or, si on tient compte de ce que la transformation du bromodiiodophénol en composé rouge a pu n'être pas totale, ainsi que le montrent nos expériences, ces chiffres trouvés seraient légèrement supérieurs aux chiffres théoriques.

Aussi nous avons pensé à rechercher en plus de l'iode le brome dans les eaux-mères alcalines.

Les eaux-mères alcalines additionnées de l'eau de lavage (en tout 200 cm<sup>3</sup>) sont légèrement colorées en jaune.

On prélève 100 cm<sup>3</sup> de cette solution qu'on acidule par 15 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (2N) ; la coloration jaune s'accroît par suite de la mise en liberté d'halogènes aux dépens des halogénures et oxyhalogénures et un léger précipité de bromodiodophénol non transformé apparaît. On décolore la liqueur au moyen du gaz sulfureux et on sépare par filtration le faible précipité. Le liquide filtré incolore, additionné de nitrate d'argent en excès et de 5 cm<sup>3</sup> d'acide azotique, est porté au B. M. bouillant.

L'halogénure d'argent, recueilli, a été traité en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré ; on sépare le sulfure d'argent des hydracides formés, on chasse par ébullition l'hydrogène sulfuré et on recherche dans la liqueur concentrée l'iode, puis le brome par l'eau de chlore en présence de sulfure de carbone.

La recherche du brome a été négative, celle de l'iode positive.

Dans le but de déterminer la quantité d'iode arraché au bromodiiodo-phénol dans sa transformation en composé rouge, nous avons traité les 100 cm<sup>3</sup> de liqueur alcaline qui restait, comme les premiers 100 cm<sup>3</sup>, et recueilli l'iodure d'argent qui, séché, a été pesé :

I Ag, 0 gr. 262 ; I, 0 gr. 1416 pour 100 cm<sup>3</sup> et I, 0 gr. 2832 pour les 200 cm<sup>3</sup> provenant de 1 gr. 06 du bromodiiodophénol.

Quantité théorique d'iode pour 1 gr. 06 : 0 gr. 317.

Le chiffre 0,262 un peu faible indique que l'iodure d'argent doit être mélangé de bromure d'argent.

Aussi nous avons recherché une seconde fois le brome, par la réaction de Denigès et Chelle à la fuchsine sulfurique, modifiée par MM. Lebeau et Damiens (1), et dosé l'iode.

100 cm<sup>3</sup> de liqueur alcaline provenant de la deuxième expérience de transformation du bromodiiodophénol en corps rouge, portant sur 1 gr. 06 de produit, sont neutralisés par 3 gr. d'acide azotique, puis nettement acidulés par 1 gr. de cet acide. La liqueur devient jaune et ne fournit pas de précipité de bromodiiodophénol; on l'additionne d'un excès de nitrate d'argent.

Après un contact de 24 heures, on recueille les halogénures d'argent, on les lave bien, puis les délaie dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute au mélange 12 gouttes d'acide sulfurique et quelques fragments de zinc pur.

La réaction terminée, on filtre la solution qui jaunit par suite de la dissociation de l'acide iodhydrique et on étend à 100 cm<sup>3</sup>. On prélève 10 cm<sup>3</sup> de cette liqueur qui est additionnée de 30 cm<sup>3</sup> d'eau, puis de 1 gr. d'alun de fer et de quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à neutralisation.

On distille environ 30 cm<sup>3</sup> de liquide qui entraîne l'iode qu'on dose à l'hyposulfite de sodium. Iode trouvé pour les 100 cm<sup>3</sup> de liqueur alcaline : 0 gr. 1016, pour les 200 cm<sup>3</sup> provenant de 1 gr. 06 de produit : 0 gr. 2032, chiffre inférieur au chiffre théorique, 0 gr. 317 pour 1 gr. 06 de produit.

---

(1) *Bull. Sc. Pharm.*, n° 12, 1920, et nos 1, 2, 4, 1921.

Le résidu de la distillation soumis à la réaction de Denigès et Chelle donne une coloration violacée ne disparaissant pas par addition d'une solution concentrée de bisulfite de sodium.

Comme cette réaction est très sensible, nous avons fait cette expérience dans les mêmes conditions, avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée au lieu des 10 cm<sup>3</sup> de liqueur alcaline et nous n'avons pas eu de coloration avec le réactif à la fuchsine.

Enfin, pour bien confirmer le départ de brome dans la transformation du bromodiiodophénol sous l'influence du carbonate de sodium, nous avons, encore une fois, recherché le brome et dosé de façon différente l'iode dans les eaux-mères de la troisième préparation.

Dans cette préparation, 0 gr. 425 de phénol bromodiiodé ont fourni 0 gr. 3025 de composé rouge ; calculé pour  $C^6H^2 I BrO$ , 0 gr. 297.

Les eaux-mères additionnées des eaux de lavage et complétées à 200 cm<sup>3</sup> sont divisées en deux parties égales.

Une partie (100 cm<sup>3</sup>) est acidulée par 3 gr. d'acide azotique. On sépare par filtration une trace de précipité de bromodiiodophénol, puis on ajoute au filtrat du nitrate d'argent en excès. Après 24 heures de repos, on recueille les halogénures d'argent, on les lave, et on les met en suspension dans l'eau. On introduit dans le mélange un courant de chlore qui transforme les halogénures d'argent en chlorure d'argent insoluble ; l'iode passe à l'état d'acide iodique soluble, le brome étant entraîné par l'excès de chlore.

On sépare la solution d'acide iodique du préci-

pité par filtration. On réduit le filtrat par quelques gouttes d'une solution concentrée de gaz sulfureux et on libère l'iode de l'acide iodhydrique au moyen du nitrite de sodium en présence de chloroforme. L'iode en solution chloroformique est titré par l'hyposulfite de sodium.

Trouvé : I, 0 gr. 12 pour les 0 gr. 425 de bromodiodophénol.

Calculé pour les 0 gr. 425 : I, 0 gr. 127.

L'autre partie (100 cm<sup>3</sup>) est traitée comme précédemment, mais les halogénures d'argent en suspension dans l'eau sont additionnés d'acide sulfurique et réduits par le zinc.

Les hydracides en solution sont séparés de l'argent ; on prélève 10 cm<sup>3</sup> de cette solution qu'on étend à 60 cm<sup>3</sup> et additionne d'alun de fer. On élimine l'iode en distillant 50 cm<sup>3</sup> environ.

Le résidu donne nettement la réaction du brome par le réactif de Denigès et Chelle.

*Propriétés et dosage du composé rouge.* — Il est insoluble dans les solvants organiques usuels. Il est soluble dans le sulfure de carbone ; ajoute-t-on de l'alcool à la solution sulfocarbonique, le corps rouge précipite.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 3194; Trouvé : I Ag + Br Ag, 0 gr. 4895.

Calculé pour C<sup>6</sup>H<sup>2</sup> Br I O : I Ag + Br Ag, 0 gr. 4548.

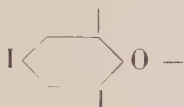
Les trois constatations suivantes :

a) La quantité de composé rouge formé voisine de la quantité théorique,

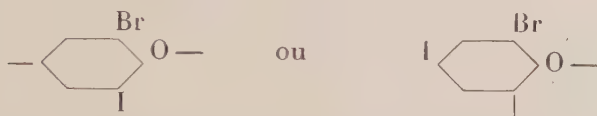


b) La quantité d'iode trouvé dans les eaux-mères légèrement inférieure à la quantité théorique,

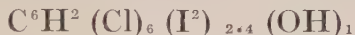
c) La présence du brome dans les eaux-mères, nous autorisent à penser que le composé rouge, qui résulte de l'action du carbonate de sodium sur le bromo-6-diiodo-2.4-phénol, est formé de résidus diiodés,



et de résidus bromoiodés :



**4° CHLORO-6-DIIODO-2.4-PHÉNOL**



Nous avons préparé le chloro-6-diiodo-2.4-phénol en faisant réagir le chlore gazeux sur une solution de diiodo-2.4-phénol dans l'acide acétique.

Dans une dissolution de 7 gr. de diiodophénol (1 mol.) dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, préalablement refroidi vers 20°, on introduit lentement 1 gr. 50 (1 mol.) de chlore sec, obtenu en faisant tomber goutte à goutte 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique sur 1 gr. 40 de permanganate de potassium pulvérisé. La liqueur acétique prend une teinte jaune orangé et des cristaux se forment peu à peu après un repos de quelques heures.

On porte lentement le mélange vers 80°, température que l'on maintient pendant deux heures. On

verse la liqueur, devenue brune et restée limpide après refroidissement, dans l'eau ; on enlève l'iode déplacé dans l'action du chlore, avec une solution de gaz sulfureux. On essore le précipité rose pâle. obtenu, on le lave et on le sèche ; il pèse 7 gr.

Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, ce composé halogéné forme des aiguilles blanches, fines, réfringentes, fusibles à  $96^{\circ}$ , renfermant du chlore et de l'iode.

Recristallisé dans l'alcool faible, le point de fusion du chloro-6-diiodo-2.4-phénol ne s'est pas élevé : il fond à  $96^{\circ}$  et se décompose vers  $125-130^{\circ}$ .

Il est très soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther acétique, moins dans l'acide acétique. Chauffé avec un excès d'iode ioduré en milieu alcalin, il se transforme partiellement en un composé rouge insoluble.

ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 314 ; I Ag, 0 gr. 3845. — Trouvé : I 0/0, 66.18.

Calculé pour  $C^6 H^3 O Cl I^2$  : I 0/0, 66.70.

En répétant la préparation du chloro-6-diiodo-2.4-phénol avec le chlore dans les conditions indiquées plus haut, mais en chauffant le mélange vers  $60^{\circ}$  seulement au lieu de  $80^{\circ}$ , on n'a pas évité le départ d'un peu d'iode et le rendement n'a pas été amélioré. Une partie (3 gr. 15) du chlorodiiodophénol cristallise à l'état pur par refroidissement de la liqueur.

Nous avons cherché en vain à éviter le départ d'iode par le chlore gazeux et par suite à améliorer le rendement, en employant comme agent de chlo-

ruration le chlorure de sulfuryle purifié par distillation préalable.

Dans une dissolution de 7 gr. de diiodophénol dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable, maintenue dans un ballon Berthelot portant à son col une ampoule à brome et relié par sa tubulure latérale à un réfrigérant ascendant, on introduit peu à peu au moyen de l'ampoule 3 gr. de chlorure de sulfuryle. La solution se colore en jaune orangé; sa température s'élève sensiblement et des cristaux apparaissent.

En maintenant le mélange pendant une demi-heure au B. M. vers 70-80°, les cristaux disparaissent et la liqueur devient brune. Après refroidissement, on verse la solution dans l'eau; le dépôt blanc huileux, se prenant bientôt en masse, est recueilli puis séché: il pèse 6 gr. 90.

Ce chloro-6-diiodo-2.4-phénol ainsi obtenu est recristallisé comme il est indiqué précédemment.

Les eaux-mères renferment encore de l'iode.

Nous avons préparé quelques dérivés du chloro-6-diiodo-2.4-phénol afin de mieux caractériser cet isomère.

#### *-Éther acétique*



Il a été obtenu en maintenant à l'ébullition pendant une heure le chlorodiiodophénol additionné d'un excès d'anhydride acétique. On verse la liqueur refroidie dans l'eau et le dépôt huileux formé se prend par agitation en un produit cristallin. On le recueille, le lave et le dissout dans l'alcool bouillant. En refroidissant, la solution abandonne

l'éther-sel sous forme d'aiguilles, fines, longues, blanches, fusibles à 90°.

L'éther acétique du chloro-6-diiodo-2.4-phénol décrit par les savants anglais (1) comme ayant un point de fusion de 74-75° n'est pas un composé pur.

ANALYSE. — Dosage de l'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 2510 ; I Ag, 0 gr. 281. — Trouvé : I 0/0, 60.52.

Calculé pour  $C^8 H^5 O^2 Cl I^2$  : I 0/0, 60.12.

*Éther benzoïque*



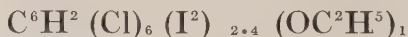
Pour le préparer, on maintient une heure à l'ébullition le chloro-diiodophénol additionné d'un léger excès de chlorure de benzoyle. Le liquide brun rouge refroidi est versé dans l'eau ; le précipité huileux obtenu est traité par la soude étendue pour enlever le chlorure de benzoyle en excès. Le composé cristallin formé est lavé, puis dissous dans l'alcool bouillant. La solution, séparée par filtration d'une faible quantité d'une substance gommeuse, dépose à froid l'éther-sel en petits cristaux blancs fondant à 97°.

Subst., 0 gr. 2600 ; I Ag, 0 gr. 2540. — Trouvé I 0/0, 52.80.

Calculé pour  $C^{13} H^7 O^2 Cl I^2$  : I 0/0, 52.41.

Les savants anglais ont décrit cet éther comme un composé incristallisable fondant vers 92°.

*Éther-oxyde éthylique*



Il a été obtenu en ajoutant à une solution de

---

(1) G. King et H. Mc Combie : *loc. cit.*

2 gr. 75 de chloro-diiodophénol dans 25 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°, 8 à 9 cm<sup>3</sup> de soude (N), puis 1,50 à 2 gr. d'iodure d'éthyle. On maintient la liqueur à l'ébullition pendant une heure avec réfrigérant à reflux ; une huile jaunâtre se sépare bientôt. On distille l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu ; le produit huileux se prend en masse cristalline. On le recueille, le lave à la soude diluée afin d'enlever les traces du chlorodiiodophénol non transformé en éther-oxyde, puis à l'eau. On le dissout dans l'alcool chaud ; la solution alcoolique, en se refroidissant, abandonne cet éther en aiguilles blanches, réfringentes, fusibles à 68°.

ANALYSE. — Dosage d'iode par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne :

Subst., 0 gr. 211 ; I Ag, 0 gr. 240. — Trouvé : I 0/0, 61.47.

Calculé pour C<sup>8</sup> H<sup>7</sup> O Cl I<sup>2</sup> : I 0/0, 62.16.



## CHAPITRE IV

### *Action du brome et du chlore sur le diiodo-2.6-phénol*

Diiodo-2.6-phénol  $C^6H^3(I^2)_{2.6}(OH)_1$   
Bromo-4-diiodo-2.6-phénol  $C^6H^2(Br)_4(I^2)_{2.6}(OH)_1$   
Chloro-4-diiodo-2.6-phénol  $C^6H^2(Cl)_4(I^2)_{2.6}(OH)_1$

Le diiodo-2.6-phénol dont nous avons eu besoin a été obtenu au cours de la préparation de l'iodo-2-phénol. Afin d'avoir un produit pur, nous avons préparé son éther acétique que nous avons saponifié ensuite.

Dans l'action du brome sur le diiodo-2.6-phénol, nous avons obtenu le bromo-4-diiodo-2.6-phénol déjà décrit par MM. Brenans et Girod (1).

En traitant le diiodo-2.6-phénol en solution acétique par le chlorure de sulfuryle nous avons pu obtenir le chloro-4-diiodo-2.6-phénol décrit d'abord par W. H. Hunter et F. E. Joyce (2) et plus tard par MM. Brenans et Girod (3).

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1128.

(2) *Ann. Chem. Soc.*, t. 39, 1917, p. 2643.

(3) *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1553.

## 1° HISTORIQUE

Le diiodo-2.6-phénol a été obtenu par Schall (1), sans que cet auteur ait établi sa constitution, par l'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans du sulfure de carbone, action qui donne aussi l'iodo-2-phénol.

C'est M. Brenans (2) qui a établi sa constitution d'une façon certaine. Cet auteur a préparé cet isomère à l'état pur soit par le procédé de Schall modifié par lui, soit par diazotation de la diiodo-2.6-aniline et décomposition du diazo par l'eau.

Le diiodo-2.6-phénol fond à 68°, son éther acétique est fusible à 107°.

Le bromo-4-diiodo-2.6-phénol a été préparé par MM. Brenans et Girod (3) en faisant réagir sur l'acide bromo-5-salicylique l'iode en présence de la soude ou de carbonate de sodium.

Il forme de fines aiguilles, dures, légèrement jaunâtres, fusibles à 128°, solubles dans le carbonate de sodium.

Son éther acétique se présente en aiguilles fondant à 135°.

Son éther-oxyde éthylique forme des aiguilles, fusibles à 75°.

W. H. Hunter et F. E. Joyce (4) ont préparé le chloro-4-diiodo-2.6-phénol à partir du p. chloro-phénol.

Ils ajoutent à une dissolution de phénol monochloré, dans un excès d'alcali, de l'iodate de potas-

---

(1) *Loc. cit.*

(2) *Thèses de Doctorat ès Sciences* ; Paris, 1914, p. 24.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Loc. cit.*

sium et de l'iode en solution alcaline, puis ils traitent cette liqueur par de l'acide sulfurique dilué. La réaction terminée, ils éliminent l'excès d'iode par du bisulfite de sodium.

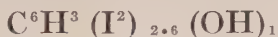
Le précipité qui constitue le phénol trihalogéné est cristallisé dans l'alcool : c'est un produit jaune friable fondant à 107-108°.

MM. Brenans et Girod (1) ont obtenu ce même isomère en faisant réagir l'iode sur l'acide chloro-5-salicylique en solution alcaline.

A une dissolution alcaline de l'acide chloro-5-salicylique ils ajoutent une solution d'iode ioduré ; ils acidulent la liqueur par l'acide sulfurique dilué et enlèvent l'excès d'iode au moyen du gaz sulfureux.

Le précipité essoré et cristallisé dans l'alcool donne des aiguilles fines jaunâtres, fusibles à 108°.

## 2° PRÉPARATION DU DIIODO-2.6-PHÉNOL



Ce phénol diiodé provient de l'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans le sulfure de carbone. Sa séparation d'avec l'o. iodo-phénol et le triiodo-2.4.6-phénol a été faite comme nous l'avons déjà indiqué à propos de l'iodo-2-phénol.

Ainsi obtenu, cet isomère diiodé renferme encore une faible quantité de phénol monoiodé. Pour l'avoir à l'état pur, on fait l'éther acétique que l'on saponifie ensuite.

L'éther acétique a été préparé avec l'anhydride

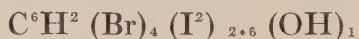
---

(1) *Loc. cit.*

acétique et purifié par cristallisation fractionnée dans l'alcool. La première cristallisation comprenant la plus grosse partie de l'éther-sel est formée de cristaux blancs, prismatiques, réfringents, fusibles à  $108^{\circ}$ , point de fusion du corps pur. Une deuxième cristallisation comprend des cristaux fondant à  $65-75^{\circ}$ , constitués par l'éther-sel souillé par l'éther acétique de l'o. iodophénol qui est liquide.

Pour saponifier l'acétate du diiodo-2.6-phénol, on maintient une heure à l'ébullition avec réfrigérant à reflux une solution de 15 gr. 50 de l'éther-sel pur dans 100 gr. d'alcool absolu additionné de 11 gr. de lessive de soude à 30 0/0. Au bout de ce temps, on distille la plus grande partie de l'alcool ; on étend le résidu avec de l'eau, puis acidule la liqueur alcaline avec  $25\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique (2 N). Le précipité cristallin, blanc, réfringent, recueilli, puis lavé et séché, est le diiodo-2.6-phénol pur, fusible à  $68^{\circ}$ .

### 3° BROMO-4-DIIODO-2.6-PHÉNOL



On ajoute à une solution de 6 gr. 92 de diiodo-2.6-phénol dans  $40\text{ cm}^3$  d'acide acétique refroidie vers  $25^{\circ}$ , une dissolution de 3 gr. 50 à 4 gr. de brome dans  $10\text{ cm}^3$  d'acide acétique. La liqueur, dont la température s'est élevée, dépose à froid le bromodiiiodophénol en aiguilles qu'on sépare des eaux-mères après un contact de quelques heures.

Rendement : 5 gr. 25 ; point de fusion :  $128^{\circ}$ .

Les eaux-mères, additionnées d'eau et traitées par quelques gouttes de solution d'anhydride sul-

fureux, fournissent un précipité rosé : poids 2 gr. 70 ; point de fusion : 117-125°.

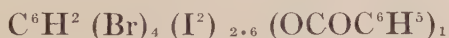
L'ensemble du produit a été purifié par cristallisation fractionnée dans l'alcool. Les premières cristallisations donnent le bromo-4-diiodo-2.6-phénol en aiguilles jaunâtres, fusibles à 128°, dont les autres propriétés sont identiques à celles de l'isomère préparé par MM. Brenans et Girod.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 325 ; I Ag+Br Ag, 0 gr. 5025 ; Ag, 0 gr. 2465. — Trouvé : I 0/0, 60.93, et Br 0/0, 17.80.

Calculé pour  $C^6H^3OI^2Br$  : I 0/0, 59.75 et Br 0/0, 18.81.

### *Ether benzoïque*



Il a été préparé en maintenant à l'ébullition pendant une heure le bromodiiodophénol avec un léger excès de chlorure de benzoyle. Le produit de la réaction a été versé dans l'eau, puis le précipité formé a été lavé avec de la soude diluée, puis dissous dans l'alcool à chaud.

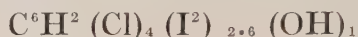
Par refroidissement l'éther-sel cristallise en prismes jaunâtres fusibles à 124°, très solubles dans les solvants usuels.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 172 ; Br Ag+I Ag, 0 gr. 21 ; Ag, 0 gr. 1033. — Trouvé : I 0/0, 47.45 et Br 0/0, 14.58.

Calculé pour  $C^{13}H^7O^2I^2Br$  : I 0 0, 48.00 et Br 0/0, 15.11.

4° CHLORO-4-DIIODO-2.6-PHÉNOL.



Dans une dissolution de 4 gr. 70 de diiodo-2.6-phénol dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on introduit à l'aide d'une ampoule à brome 2 gr. 50 à 3 gr. de chlorure de sulfuryle.

La liqueur qui brunit abandonne bientôt un précipité jaune cristallin. Après un repos de 12 heures, on essore le produit et on le sèche dans le vide en présence de potasse : il se transforme ainsi, à la longue, en une huile brune. On traite cette huile par de l'eau qui donne un précipité jaunâtre et une masse brune. Un peu d'iode libre se trouve dans le mélange ; on l'enlève par addition d'un faible excès de gaz sulfureux. Le produit est recueilli et traité par un courant de vapeur d'eau : un peu de diiodo-2.6-phénol distille d'abord, puis passe une huile jaunâtre qui se solidifie par refroidissement. Ce composé (1 gr. 80 à 2 gr.) séché, fond à 94-105°.

Purifié par cristallisation dans la ligroïne, il est en aiguilles jaune pâle, réfringentes, fusibles à 105-106°, ayant les propriétés du chloro-4-diiodo-2.6-phénol.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 192 ; Cl Ag+I Ag, 0 gr. 3030 ; Ag, 0 gr. 1595. — Trouvé : Cl 0/0, 8.913, I 0/0, 65.591.

Calculé pour C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>O Cl I<sup>2</sup> : Cl 0/0, 9.32 ; I 0/0, 66.74.

Une quantité assez importante (1 gr. 40) d'un produit brun n'a pas été entraînée par la vapeur

d'eau. Sa dissolution dans la soude étendue, additionnée d'un excès d'acide sulfurique dilué, fournit une masse ressemblant au caoutchouc, renfermant de l'iode et soluble dans la plupart des solvants sans donner de cristaux.

Les eaux-mères acétiques de la préparation du chloro-4-diiodo-2.6-phénol, étendues avec de l'eau, donnent un précipité blanc, qui séché pèse 0 gr. 45; c'est du phénol diiodé ayant échappé à la réaction et fondant à 68°.



## CHAPITRE V

### *Action du brome et du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol*

Nous avons étudié d'une part l'action du brome et du chlore sur le phénol triiodé dissous dans le chloroforme et d'autre part l'action de ces deux halogènes sur une solution alcaline de triiodophénol.

L'action du brome sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution chloroformique n'a pas eu lieu ; celle du chlore sur la même solution nous a donné un iodo-dichlorure qui, par sa décomposition, donne tantôt un mélange d'une huile, qui est vraisemblablement de l'iodo-2-phénol, et du triiodo-2.4.6-phénol, tantôt un phénol chloriodé mélangé de triiodophénol.

Le brome en réagissant sur une solution alcaline de triiodo-2.4.6-phénol fournit un composé rouge, insoluble, renfermant du brome et de l'iode ; le chlore donne dans les mêmes conditions un composé rouge qui renferme du chlore et de l'iode.

### 1° HISTORIQUE

Wilgerodt (1), en faisant réagir le chlore sur une solution chloroformique du triiodo-2.4.6-phénol, a constaté qu'il ne se formait pas d'iodo-dichlorure, mais que l'iode du dérivé triiodé est substitué par le chlore : en distillant le chloroforme, il obtient une huile d'odeur forte.

G. King et H. Mc Combie (2) confirment le résultat de Wilgerodt, mais ils obtiennent un iodo-dichlorure en employant comme solvant le tétrachlorure de carbone ou le pétrole léger.

En introduisant du chlore dans une solution refroidie à 0° renfermant 0 gr. 70 de triiodophénol pour cent de tétrachlorure de carbone, ils obtiennent un précipité jaune d'iododichlorure, fusible à 55-60° qui, à l'état sec, se décompose bientôt en donnant du chlore et du gaz chlorhydrique. Le produit résultant de la décomposition, cristallisé dans l'alcool méthylique étendu d'eau, n'est autre que le triiodophénol à l'état pur.

Le chlore, en réagissant sur une solution refroidie à 0° et renfermant 20 gr. de triiodophénol pour cent de chloroforme ou d'éther, ne produit pas d'iododichlorure, mais seulement une substance huileuse.

Le solvant et la température employés dans ces chlorurations ayant une influence sur les produits obtenus, les auteurs ont fait une étude détaillée de ces facteurs. Dans l'acide acétique cristallisable et à 15°, les principaux produits de réaction sont un

---

(1) *D. ch. G.*, t. 25, 1892, p. 3495.

(2) *Chem. soc.*, 2. 1913, t. 103, p. 220-232.

composé tétrachloré et du chloranile. En solution acétique bouillante on obtient beaucoup de chloranile.

W. H. Hunter et G. H. Woollett (1) ont étudié l'action du brome sur le sel de potassium du triiodo-2.4.6-phénol.

Ils traitent 0 gr. 2191 de sel, en solution dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée exempte d'anhydride carbonique, par deux gouttes de brome 0,025 (N). Ils obtiennent un précipité rouge, pesant 0 gr. 1307 correspondant à 94 gr. 7 0/0 du sel de potassium transformé. Le produit rouge lavé à l'eau puis à l'alcool renferme 73 gr. 20 et 73 gr. 62 d'iode. Ils ont considéré ce composé comme étant le rouge de Lautemann  $C^6 H^2 I^2 O$ , renfermant 73,82 0/0 d'iode.

## 2° ACTION DU BROME ET DU CHLORE SUR LE TRIODO-2.4.6-PHÉNOL EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE

Nous n'avons pas fait réagir ces halogènes sur le triiodophénol en solution dans l'acide acétique, car cet isomère triiodé est très peu soluble, même à chaud, dans ce solvant organique.

Le chloroforme que nous avons employé a été lavé, pour en chasser l'alcool, puis séché sur du chlorure de calcium.

a) *Avec le brome.* — Dans une dissolution, maintenue vers 10° environ, de 2 gr. 36 de triiodophénol dans 40 cm<sup>3</sup> de chloroforme, on verse peu à peu et en agitant 0 gr. 80 à 1 gr. de brome. Après

---

(1) *Ann. Chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 144.

un contact de plusieurs heures, la liqueur ne s'est pas décolorée.

On porte la solution au B. M., pendant une heure, puis on distille le chloroforme ainsi que le brome qui n'a pas réagi. Le résidu de la distillation est dissous dans l'alcool, puis la solution est additionnée d'eau; le précipité blanc obtenu, séché, fond à 157°. Il est formé de triiodophénol pur.

Le brome n'a donc pas d'action sur ce dérivé dans les conditions indiquées.

En répétant le même essai mais en employant, comme solvant du triiodophénol, le sulfure de carbone au lieu du chloroforme, nous n'avons pas, non plus, observé d'action du brome sur l'isomère triiodé.

b) *Avec le chlore.* — En introduisant lentement 1 molécule de chlore sec dans une solution maintenue à 5-10° de 2 gr. 36 (1/2 molécule) de triiodophénol dans 40 cm<sup>3</sup> de chloroforme lavé et séché, la solution incolore jaunit, puis laisse déposer une poudre jaune.

En opérant dans les mêmes conditions, mais avec une quantité double de chlore, le même précipité jaune apparaît.

Essoré rapidement, puis lavé avec du chloroforme pur ou de la ligroïne, le composé jaune, séché, fond à 58-60° en se décomposant.

A la longue, le produit se décompose brusquement à la température du laboratoire en dégageant de l'iode et du chlore. En recouvrant le produit qui se décompose d'un verre à pied humecté d'eau, on constate, à l'aide de chloroforme, la présence d'iode dans le liquide du verre. En enlevant l'iode

au moyen du chloroforme, si on ajoute au liquide décanté un cristal d'iodure de potassium, le chlore existant déplace l'iode de l'iodure.

Le produit résultant de la décomposition est gris brun, soluble dans l'alcool. La solution alcoolique additionnée d'eau donne un précipité qu'on décolore par un peu de gaz sulfureux. Ce précipité est séché, puis dissous dans la ligroïne ; la solution abandonne d'abord le triiodo-2.4.6-phénol, fusible à  $157^{\circ}$ , puis un résidu huileux. Si on traite le précipité par un courant de vapeur d'eau, il distille une huile en laissant le triiodophénol non entraîné.

Ce composé jaune, insoluble dans le chloroforme et la benzine, se conserve mal à l'état sec ; il reste non décomposé pendant une semaine environ dans la ligroïne.

Mis dans un tube à essai, refroidi entre  $0$  et  $5^{\circ}$ , le produit jaune se décompose alors lentement en devenant rouge avec départ d'iode qui se dépose sur le haut du tube. Le produit de la décomposition est dissous dans l'alcool ; la solution brune, décolorée par du gaz sulfureux donne, par addition d'eau, un précipité blanc, fusible à  $88-100^{\circ}$ . Purifié par cristallisation dans la ligroïne, le composé se présente en aiguilles blanches, réfringentes, fondant à  $110^{\circ}$ . Il renferme du chlore et de l'iode.

Ce phénol chloriodé dont nous n'avons pas fait l'analyse, vu la faible quantité que nous possédions, donne un éther acétique cristallisant en aiguilles longues, fines, brillantes, fusibles à  $142^{\circ}5$ .

L'analyse du composé jaune indique qu'il constitue un iododichlorure.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 2765 et 0 gr. 1785 ; Cl Ag+I Ag, 0 gr. 4960 et 0 gr. 3190 ; Ag, 0 gr. 2695 et 0 gr. 1740.

Trouvé : Cl 0/0, 12,7 et 12.96 ; I 0/0, 69.19 et 68.25.

— Calculé pour  $C^6H^3OCl^2I^3$  : Cl 0/0, 13.06 ; I 0/0, 70.15.

Le chlorure de sulfuryle est sans action sur une solution chloroformique du triiodo-2.4.6-phénol.

A une solution de 2 gr. 36 (1 mol.) du triiodo-phénol dans 40 cm<sup>3</sup> de chloroforme pur, on ajoute peu à peu 1 gr. de chlorure de sulfuryle (1 mol.). La solution jaunit légèrement. Après un contact de 12 heures, on maintient la liqueur au B. M. bouillant pendant 1 heure ; la teinte jaune passe au rouge. Le résidu de la distillation du chloroforme est dissous dans l'alcool, puis la solution additionnée d'eau fournit un précipité blanc qui, séché, fond à 157°, point de fusion du triiodophénol non attaqué.

### 3° ACTION DU BROME ET DU CHLORE SUR LE TRIIODO-2.4.6-PHÉNOL EN SOLUTION ALCALINE

a) *Avec le brome.* — On ajoute à un mélange de 0 gr. 472 (1 mol) et 25 cm<sup>3</sup> d'eau, 4 cm<sup>3</sup> de soude (N) (4 mol.) ; puis on additionne la solution ainsi obtenue de 4 cm<sup>3</sup> (2 mol.) d'une solution renfermant 20 gr. de brome et 40 gr. de bromure de potassium pour 250 cm<sup>3</sup> d'eau.

Dès l'addition de la première goutte, on obtient un précipité rouge, qui augmente avec l'addition du reste du réactif. On laisse en contact 12 heures à froid. On recueille le composé rouge

violet sur un filtre taré, on le lave bien à l'eau bouillante, on le sèche ; il pèse 0 gr. 319.

Les eaux-mères additionnées d'acide sulfurique dilué ne donnent pas de précipité, ce qui indique que la transformation du triiodophénol a été complète. Elles renferment de l'iode.

En répétant cette réaction dans les mêmes conditions, puis en maintenant le mélange au B. M. pendant une heure, avec réfrigérant ascendant, de l'iode apparaît à la partie inférieure du réfrigérant. Le composé rouge ocreux obtenu pèse 0 gr. 3165.

La réaction faite avec 0 gr. 472 du triiodophénol, 2 cm<sup>3</sup> de soude (N) (2 mol.) et 1 cm<sup>3</sup> de solution de brome (1 mol.) est incomplète ; les eaux-mères donnent un précipité de triiodophénol.

Il en est de même en opérant avec 0 gr. 472 du triiodophénol, 4 cm<sup>3</sup> de soude (N) et 0 cm<sup>3</sup> 5 de solution de brome.

Nous avons essayé, sans succès, l'action du brome libéré par H Cl d'une solution (N/10) de bromate additionnée de bromure sur le triiodophénol en solution hydroalcoolique.

On a retrouvé au moyen de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite (N/10) tout le brome du réactif.

ANALYSE du composé rouge par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 307 et 0 gr. 2825 ; Br Ag+I Ag, 0 gr. 4225 et 0 gr. 396 ; Ag, 0 gr. 2095 et 0 gr. 196.

Br 0/0, 18.75 et 18.16.

I 0/0 : 50.81 et 52.69.

Les halogénures d'argent obtenus dans ces do-

sages ont été réduits par la méthode de M. Bougault (1).

Le creuset renfermant les halogénures de chaque dosage est placé dans un vase cylindrique ; on verse sur les sels d'argent 0 gr. 50 de zinc pur, puis 50 cm<sup>3</sup> d'eau acidulée par 25 gouttes d'acide sulfurique. Après un contact de 12 heures, pendant lesquelles on a soin d'écraser avec un agitateur les halogénures d'argent, on porte le tout au B. M. pendant 1 heure. Après refroidissement, on recueille l'argent que l'on sèche et pèse.

Dans les eaux-mères, on cherche la présence du brome en appliquant la méthode de Denigès et Chelle modifiée par MM. Lebeau et Damiens (2).

D'une prise d'essai de 10 cm<sup>3</sup> étendue à 40 cm<sup>3</sup>, additionnée de 1 gr. d'alun de fer et alcalinisée par l'ammoniaque, on chasse par distillation l'iode, puis on soumet le résidu à la réaction à la fuchsine : la présence du brome est nettement caractérisée.

Sur les conseils de M. Bougault, nous avons transformé complètement le triiodophénol en composé rouge renfermant du brome et de l'iode, en introduisant une solution renfermant 0 gr. 472 de triiodophénol et 5 cm<sup>3</sup> de soude (N) étendue à 30 cm<sup>3</sup>, dans 6 cm<sup>3</sup> de la solution de brome ; on maintient ensuite le mélange au B. M. bouillant pendant une demi-heure.

ANALYSE du composé rouge par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 227 ; I Ag+Br Ag, 0 gr. 4028 ; Ag, 0 gr. 2020.

Trouvé : Br 0/0, 22.64 et I 0/0, 46.20.

---

(1) *Journ. Pharm. et Chim.*, 1899, t. 10, p. 18.

(2) *Loc. cit.*

Une autre expérience a été faite dans les mêmes conditions, mais en employant pour 0 gr. 472 de triiodophénol 10 cm<sup>3</sup> de soude et un excès de la solution de brome, soit 10 cm<sup>3</sup>.

ANALYSE du composé rouge par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 24 ; I Ag + Br Ag, 0 gr. 335 ; Ag, 0 gr. 1705.

Trouvé : Br 0/0, 24.8 et I 0/0 44.36.

Ces analyses montrent que le composé rouge formé dans ces conditions renferme un peu plus de brome et un peu moins d'iode que celui préparé dans les précédentes expériences.

Les chiffres, dans les analyses des produits rouges provenant de l'action du brome sur une solution alcaline de triiodophénol, ne concordant pas suffisamment, nous en concluons que nous n'obtenons pas ainsi un composé rouge unique, mais des composés rouges renfermant d'autant plus de brome et moins d'iode que l'on opère avec une quantité plus grande du réactif, brome et hydrate d'oxyde de sodium.

Il est à remarquer que le rendement en corps rouge diminue pour une même quantité de triiodophénol, quand la quantité du réactif croît.

Il est évident que le brome se substitue à un ou à deux atomes d'iode du triiodophénol, pour former un phénol bromodiiodé ou un dibromoiiodophénol, qui se transforme comme notre bromo-6-diiido-2.4-phénol ou le bromo-4-diiido-2.6-phénol de MM. Brenans et Girod en composé rouge insoluble, mélange de résidus diiodés et bromoiodés.

b) Avec le chlore. — Dans une dissolution de

0 gr. 472 de triiodophénol (1 mol.) dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau renfermant 5 cm<sup>3</sup> de soude (N), on introduit lentement un excès de chlore produit en versant 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique sur 2 gr. 50 de permanganate de potassium pulvérisé ; le chlore est débarrassé de vapeur d'eau par barbotage dans l'acide sulfurique.

Le précipité rouge apparaît dès l'introduction des premières bulles de chlore. On achève la réaction en maintenant le mélange au B. M. bouillant. On recueille le composé rouge sur un filtre taré, on le lave bien à l'eau bouillante, on le sèche à 100° et on le pèse : poids 0 gr. 2205.

Les eaux-mères acides renferment de l'iode à l'état d'acide iodique : en les additionnant de gaz sulfureux, l'iode provenant de la réduction de l'acide iodique colore le chloroforme en violet.

Le composé rouge, formé de parties agglomérées, a été trituré dans un mortier avec une solution de soude très diluée ; la liqueur alcaline, acidulée, n'a pas fourni de précipité, ce qui indique que la transformation du triiodophénol a été totale.

En répétant la même réaction dans les mêmes conditions, mais en employant 1 molécule, puis 2 molécules de chlore, pour une molécule de triiodophénol en dissolution à la faveur de 2 puis 4 molécules de soude, les composés rouges obtenus renferment un peu de phénol triiodé qu'on sépare avec la soude diluée.

ANALYSE. — Dosage des halogènes par la méthode à la chaux :

Subst., 0 gr. 1715, 0 gr. 1920 et 0 gr. 1950 ;  
Cl Ag + I Ag, 0 gr. 2490, 0 gr. 3030 et 0 gr. 2810 ;  
Ag, 0 gr. 1340, 0 gr. 1595 et 0 gr. 1420 ;

Cl 0/0 : 9.6, 8.913 et 5.6 ;  
I 0/0 : 57.36, 65.593 et 65.68.

La solution des hydracides (ClH + IH) provenant de la réduction des halogénures d'argent a été additionnée d'un léger excès d'une solution de nitrate d'argent puis d'acide azotique. Le mélange est ensuite porté à l'ébullition.

Après un repos de 12 heures, on recueille le précipité d'halogénures d'argent, on le lave, puis on le traite à plusieurs reprises par de l'ammoniaque diluée de moitié. La solution ammoniacale, nettement acidulée par l'acide azotique, fournit un précipité de chlorure d'argent.

Nous avons établi ainsi, de façon certaine, que le composé rouge renferme une proportion appréciable de chlore à côté d'une quantité plus forte d'iode.



## CONCLUSIONS

*Conclusions du Chapitre Premier.* — En faisant réagir une molécule, puis deux molécules de brome sur l'iodo-2-phénol (1 mol.) en solution acétique, nous avons préparé avec des rendements satisfaisants le bromo-4-iodo-2-phénol, composé nouveau, puis le dibromo-4.6-iodo-2-phénol qui avait déjà été obtenu par une méthode différente.

Afin de mieux caractériser le bromo-4-iodo-2-phénol, nous avons préparé son éther acétique  $C^6H^4(Br)_4(I)_2(OCOCH^3)_1$ , son éther benzoïque  $C^6H^4(Br)_4(I)_2(OCOC^6H^5)_1$  et son éther-oxyde éthylique  $C^6H^3(Br)_4(I)_2(OC^2H^5)_1$ .

Nous avons établi de façon certaine sa constitution en le transformant par l'action de l'iode et d'un alcalin en bromo-4-diiodo-2.6-phénol, isomère que nous avons préparé avec le diiodo-2.6-phénol.

Dans les conditions indiquées, le brome se fixe sur l'orthoiodophénol d'abord en position para, puis dans la position ortho restée libre, d'après la règle connue. En outre, cet halogène ne déplace pas l'iode fixé en position ortho dans l'iodo-2-phénol.

L'action du chlore du chlorure de sulfuryle,

agent de chloruration moins énergique que le chlore gazeux, sur l'iodo-2-phénol en milieu acétique nous a fourni une méthode nouvelle de préparation du chloro-4-iodo-2-phénol, isomère déjà obtenu par J. Buchan et H. Mc Combie par la décomposition d'un iododichlorure  $C^6H^4(OH)I Cl^2$ . Sa constitution a été bien établie par ces auteurs, qui l'ont aussi préparé en partant du chloro-4-amino-2-phénol issu du chloro-4-nitro-2-phénol et en transformant le diazo correspondant en chloro-4-iodo-2-phénol d'après la réaction de Sandmeyer.

Nous avons d'ailleurs apporté une nouvelle preuve de cette constitution en le transformant par le réactif (iode + alcali) en chloro-4-diiodo-2.6-phénol.

Par l'action d'une quantité double de chlorure de sulfuryle sur l'iodo-2-phénol en solution acétique nous avons obtenu le dichloro-4.6-iodo-2-phénol de MM. Brenans et Girod.

Nous avons préparé son éther benzoïque  $C^6H^2(Cl^2)_{6.4}(I)_2(OCOC^6H^5)_1$ .

Le premier atome de chlore se fixe sur l'iodo-2-phénol, d'après la règle, en position 4, puis le second en position 6.

Quoique l'orthoiodophénol perde dans ce mode de chloruration un peu d'iode, les rendements en chloro-4-iodo-2-phénol et dichloro-4.6-iodo-2-phénol sont satisfaisants. En outre, cet iode éliminé n'est point remplacé par l'atome de chlore.

*Conclusion du Chapitre II.* — Les auteurs, qui ont préparé l'iodo-4-phénol en décomposant par

l'acide iodhydrique le diazo de l'amino-4-phénol, n'indiquent pas le mode opératoire. Aussi, à la suite de plusieurs essais, nous avons déterminé les conditions dans lesquelles le sulfate du paraamino-phénol, préparé à l'état pur, fournit le diazo correspondant, puis les conditions de décomposition du diazo par l'acide iodhydrique qui donnent un rendement suffisant en para-iodophénol.

Nous avons préparé un dérivé nouveau, l'iodo-4-phénoxypropanediol  $C^6H^4(I)_4(OCH^2-CHOH-CH^2OH)_1$ .

Le brome, en réagissant sur l'iodo-4-phénol en solution acétique, nous a fourni le bromo-2-iodo-4-phénol, identique au composé obtenu par G. King et H. Mc Combie en traitant par l'acide iodhydrique le bromo-2-amino-4-phénol. L'identité de notre isomère au dérivé de ces auteurs est confirmée par les propriétés de l'éther acétique, fusible à  $52^\circ$ , point de fusion de l'éther acétique du bromo-2-iodo-4-phénol des auteurs.

Nous avons obtenu le dibromo-2.6-iodo-4-phénol par l'action de deux molécules de brome sur une molécule du para-iodophénol en solution dans l'acide acétique.

Le rendement n'est pas avantageux du fait que cette réaction fournit à côté du dibromo-iodophénol du tribromo-2.4.6-phénol difficile à séparer de l'isomère bromoiodé.

Bien que la constitution de notre composé paraisse certaine, un premier atome de brome se fixant normalement en position 2, le second en position 6, nous avons identifié notre composé avec l'isomère  $C^6H^2(Br^2)_{2.6}(I)_4(OH)_1$  préparé par

King et H. Mc Combie à partir du dibromo-2.6-amino-4-phénol, issu du dibromo-2.6-nitro-4-phénol décrit par Möhlau et Ullmann.

Ces auteurs décrivent en quelques lignes les modes de préparation de ces composés ; aussi, nous indiquons la préparation du dibromo-2.6-nitro-4-phénol, celle du dibromo-2.6-aminophénol enfin celle du diazo correspondant et sa transformation par l'acide iodhydrique en dibromo-2.6-iodo-4-phénol.

En ce qui concerne cette partie de notre travail, il est à remarquer que, quoique le brome se substitue à l'hydrogène dans les positions ortho de l'iodo-4-phénol, il se substitue aussi à l'iode pour former du tribromo-2.4.6-phénol, l'iode en position para étant déplacé plus facilement par le brome que l'iode en position ortho dans l'iodo-2-phénol.

Nous avons préparé deux dérivés nouveaux du dibromo-2.6-iodo-4-phénol, son éther benzoïque  $C^6H^2 (Br^2)_{2.6} (I)_4 (OCOC^6H^5)_1$  et son éther-oxyde éthylique  $C^6H^2 (Br^2)_{2.6} (I)_4 (OC^2H^5)_1$ .

L'action du chlore du chlorure de sulfuryle sur l'iodo-4-phénol en solution acétique nous a donné, avec des rendements médiocres, le chloro-2-iodo-4-phénol, puis le dichloro -2.6- iodo -4- phénol, déjà obtenus par Brazier et H. Mc Combie. Ces auteurs obtiennent, en saturant de chlore une solution refroidie à 0° du para-iodophénol dans le tétrachlorure de carbone, un iododichlorure qui perd du gaz chlorhydrique en se transformant en chloro-2-iodo-4-phénol, lequel fournit par l'action du chlore, un chloro-iododichlorure qui se décompose en dichloro-2.6-iodo-4-phénol.

On remarque que le chlore, sans se substituer à l'iode du para-iodophénol, déplace néanmoins l'iode d'une partie de l'iodo-4-phénol, ce qui diminue le rendement en composés chloro-iodés ci-dessus.

*Conclusion du Chapitre III.* — Le diiodo-2.4-phénol a été préparé ainsi que l'a indiqué M. Brenans. Nous avons fait son éther acétique qui a été saponifié. Nous avons obtenu ainsi cet isomère diiodé à l'état pur.

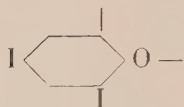
Le triiodophénol, formé en même temps que le diiodophénol, dans cette réaction, a été transformé par le zinc en solution acétique en un diiodophénol qui a été identifié par son éther acétique au diiodo-2.4-phénol.

Le brome réagit sur le diiodo-2.4-phénol en solution acétique ; le bromo-6-diiodo-2.4-phénol ainsi préparé est un isomère nouveau fusible à  $128^{\circ}$ . Son éther acétique  $C^6H^2(Br)_6(I^2)_{2.4}(OCOCH^3)_1$  fond à  $121^{\circ}$ , son éther benzoïque  $C^6H^2(Br)_6(I^2)_{2.4}(OCOC^6H^5)_1$  fond à  $118^{\circ}$ , son éther-oxyde éthylique  $C^6H^2(Br)_6(I^2)_{2.4}(OC^2H^5)_1$  fond à  $76^{\circ}$ .

Nous avons étudié l'action du carbonate de sodium sur ce phénol trihalogéné qui se transforme, sous l'influence de ce réactif, en un composé rouge insoluble, analogue au rouge de Lautemann.

Nous avons montré que ce corps rouge renferme du brome et de l'iode, de même que les eaux-mères de sa préparation.

Nous considérons ce corps rouge comme un mélange de résidus diiodés exempts de brome :



et de résidus bromo-iodés :

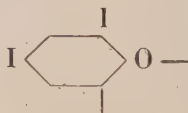


Nous pensons expliquer l'action du carbonate de sodium qui transforme le bromo-6-diiodo-2.4-phénol par perte de brome et de l'iode en un composé rouge bromoiodé de la façon suivante :

Le carbonate de sodium enlève un des deux atomes d'iode pour donner  $\text{I ONa}$ , l'atome d'hydrogène prenant la place de l'atome d'iode, puis l'hypoiodite agissant comme oxydant enlève 2 hydrogènes dont l'hydrogène de l'oxhydrile pour fournir le résidu :



En outre, le bromo-6-diiodo-2.4-phénol doit échanger son atome de brome contre l'hydrogène de l'hydroxyde de sodium : l'hypobromite résultant agit alors pour enlever par son oxygène l'hydrogène en ortho et l'hydrogène de l'oxhydrile et engendrer un résidu diiodé :



Dans l'action du chlore gazeux ou du chlore du chlorure de sulfuryle (1 mol.) sur le diiodo-2.4-phé-

nol (1 mol.), en solution acétique, nous avons préparé avec un assez bon rendement un chloro-diiodophénol que nous avons identifié avec l'isomère chloro-6-diiodo-2.4-phénol, obtenu déjà par G. King et H. Mc Combie en partant d'un diiodophénol dichlorure qui se décompose en gaz chlorhydrique et chlorodiiodophénol, puis par Kohn et F. Rabinowitsch dans l'action de l'iode et de l'hydrate d'oxyde de sodium sur le chloro-2-phénol.

Son éther acétique fond à  $90^{\circ}$  et non à  $74-75^{\circ}$  comme l'indiquent les auteurs anglais.

Son éther benzoïque forme des petits cristaux fusibles à  $97^{\circ}$ , bien que les auteurs anglais l'aient décrit comme incristallisable.

Son éther-oxyde éthylique fond à  $68^{\circ}$  et non à  $65^{\circ}$ , ainsi que l'indiquent Kohn et Rabinowitsch.

Dans les conditions où nous avons opéré, l'atome de brome se fixe dans la position ortho restée libre dans le diiodo-2.4-phénol sans se substituer à l'iode.

L'atome de chlore se fixe également en position ortho, mais le rendement en chloro-6-diiodo-2.4-phénol indique que le chlore chasse l'iode d'une partie du diiodo-2.4-phénol, sans s'y substituer.

*Conclusions du Chapitre IV.* — Le diiodo-2.6-phénol a été préparé dans l'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans le sulfure de carbone et séparé de l'orthoiodophénol formé en même temps, comme l'a indiqué M. Brenans.

Son éther acétique  $C^6H^3(I^2)_{2.6}(OCOCH^3)_1$ , saponifié, nous a fourni le diiodo-2.6-phénol à l'état pur.

Le brome se fixe normalement en solution acétique sur le diiodophénol, pour donner le bromo-4-diiodo-2.6-phénol de MM. Brenans et Girod. Ces auteurs ont préparé cet isomère dans l'action de l'iode et de l'hydroxyde de sodium ou carbonate de sodium sur l'acide bromo-5-salicylique.

Nous avons décrit son éther benzoïque  $C^6H^2(Br)_4(I^2)_{2.6}(OCOC^6H^5)_1$  qui fond à  $124^\circ$ .

Ce dérivé nous a permis de différencier le bromo-4-diiodo-2.6-phénol, fusible à  $128^\circ$  (éther-oxyde éthylique : point de fusion  $75^\circ$  ; éther acétique : point de fusion  $135^\circ$ ), du bromo-6-diiodo-2.4-phénol, fusible aussi à  $128^\circ$  (éther-oxyde éthylique : point de fusion  $76^\circ$  ; éther acétique : point de fusion  $121^\circ$  ; éther benzoïque : point de fusion  $118^\circ$ ).

Le chlore du chlorure de sulfuryle se fixe de même en solution acétique en position 4 ; le chloro-4-diiodo-2.6-phénol ainsi obtenu est identique à l'isomère  $C^6H^2(Cl)_4(I^2)_{2.6}(OH)_1$  de Hunter et Joyce qui l'ont préparé en partant du parachlorophénol et de MM. Brenans et Girod qui l'ont obtenu en partant de l'acide chloro-5-salicylique.

*Conclusions du chapitre V.* — Le brome est sans action sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Nous n'avons pas essayé l'action de cet halogène sur le triiodophénol en solution dans l'acide acétique ; le phénol triiodé est très peu soluble dans ce dissolvant.

Le brome libéré d'un bromate et d'un bromure n'agit pas non plus sur une solution hydroalcoolique de triiodophénol.

Par contre, cet halogène, en solution dans le bromure de potassium, transforme le triiodo-2.4.6-phénol en solution dans l'hydrate d'oxyde de sodium, en composés rouges, insolubles, renfermant des quantités variables de brome et d'iode. La teneur en brome de ces corps rouges augmente quand on fait réagir sur la même quantité de phénol triiodé des proportions croissantes de brome et de l'alcali, la teneur en iode diminuant en même temps.

Nous pensons que chacun de ces corps rouges est un mélange de résidus diiodés et bromiodés.

L'étude de ces corps rouges n'a pas été poursuivie.

Le chlore gazeux réagit sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution chloroformique en donnant un iodo-dichlorure,  $C^6H^3OI^3Cl^2$ , jaune, fondant à  $58-60^\circ$ , peu stable, se décomposant avec perte d'iode et de chlore tout en régénérant une notable partie du triiodophénol.

Cependant, à froid, vers  $0^\circ$ , l'iododichlorure donne, en se décomposant, un phénol chloriodé, fusible à  $110^\circ$ , qui avec l'anhydride acétique donne un éther acétique fondant à  $142^\circ 5$ . Comme nous n'avons pu obtenir qu'une faible quantité de ces composés, nous n'avons pas pu en faire l'analyse et par suite déterminer la constitution de ce chloriodophénol.

Le chlore du chlorure de sulfuryle est sans action sur le triiodophénol en solution chloroformique.

Le chlore gazeux transforme le triiodo-2.4.6-phénol en solution alcaline, en composés rouges, insolubles, renfermant du chlore et de l'iode, de

composition variable, suivant les proportions du réactif (chlore + hydrate d'oxyde de sodium) employé.

L'étude de ces corps rouges est à faire.

|                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Vu, bon à imprimer :             | Vu :                           |
| <i>Le Président de la Thèse,</i> | <i>Le Doyen de la Faculté,</i> |
| BOUGAULT.                        | Paul GUÉRIN.                   |

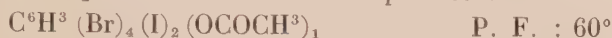
Vu et permis d'imprimer :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
S. CHARLÉTY.

*Composés nouveaux réalisés au cours de nos recherches  
et figurant dans le présent travail:*

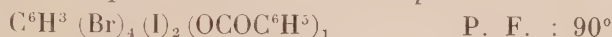
*Bromo-4-iodo-2-phénol :*



*Ether acétique du bromo-4-iodo-2-phénol :*



*Ether benzoïque du bromo-4-iodo-2-phénol :*



*Ether oxyde éthylique du bromo-4-iodo-2-phénol :*



*Ether benzoïque du dichloro-4.6-iodo-2-phénol :*



*Iodo-4-phénoxypropanediol :*



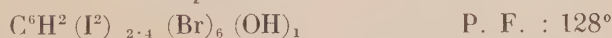
*Ether benzoïque du dibromo-2.6-iodo-4-phénol :*



*Ether-oxyde éthylique du dibromo-2.6-iodo-4-phénol:*



*Diiodo-2.4-bromo-6-phénol :*



*Ether acétique du diiodo-2.4-bromo-6-phénol :*



*Ether benzoïque du diiodo-2.4-bromo-6-phénol :*



*Ether-oxyde éthylique du diiodo-2.4-bromo-6-phénol:*



*Ether benzoïque du bromo-4-diiodo-2.6-phénol:*





## BIBLIOGRAPHIE

- BOUGAULT (J.). — Sur le dosage du chlore, du brome et de l'iode mélangés (*Journ. de Ph. et Ch.*, t. 10, 1899, p. 18).
- BRAZIER (S. A.) et COMBIE (H. Mc). — The chlorination of p-iodophenol (*Chem. Soc.*, t. 101, 1912 ; p. 968).
- BRENANS (P.) et GIROD (Ch.). — Phénols bromoiodés obtenus avec les acides bromo-5- et dibromo-3.5-salicyliques (*C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1128).
- BRENANS (P.) et GIROD (Ch.). — Phénols chloroiodés obtenus avec les acides chloro-5- et dichloro-3.5-salicylique (*C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 1553).
- BUCHAN (S.) et COMBIE (H. Mc). — The chlorination of o-iodophenol (*Chem. Soc.*, t. 144, 1931, p. 137).
- DAMIENS (A.). — Sur le brome existant normalement dans les tissus animaux (*Bull. Sc. pharm.*, n° 12, 1920, et n°s 1, 2 et 4, 1921).
- GRIESS (P.). — Notiz über die Jodphenylsäure (*Zeits. f. Chem.*, t. 1, 1865, p. 427).
- HOLLEMAN (A. F.) et RINKES (I. J.). — Etude sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. — Recherche quantitative sur l'introduction d'un atome d'halogène dans le Phénol (*Rec. Tr. Pays-Bas*, t. 30, 1911, p. 96).
- HUNTER (W. H.) et JOYCE (F. E.). — A catalytic decomposition of certain Phenol silver salts.

- Thermal decompositions : The formula of the unpolymerized residues (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 39, 1917, p. 2643).
- HUNTER (W. H.) et WOOLLETT (G. H.). — A catalytic decomposition of certain Phenol silver salts.  
The constitution of the amorphous oxides (*Journ. Amer. chem. Soc.*, t. 43, 1921, p. 144).
- KING (G.) et COMBIE (H. Mc). — The chlorination of o-Haloide derivatives of p-Iodophenols (*Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 220).
- KOHN (M.) et RABINOWITSCH (F.). — Uber das 2, 4, 6-Trichlor-3-Bromo-phenol und das 2-chlor-4,6-Dibromphenol (*Monatshefte f. Chem.*, t. 48, 1927, p. 358).
- MOHLAU (R.) et UHLMANN (K.). — Zur Kenntniss der Chinazin und Oxazinfarbstoffe (*Liebigs Ann.*, t. 289, 1895, p. 95).
- NEUMANN (G. S.). — Schwefelsäure als Jodüberträger (*Liebigs Ann.*, t. 241, 1887, p. 68).
- NOLTING (E.) et STRICKER (Th.). — Ueber die Monojodphenol (*D. ch. G.*, t. 20, 1887, p. 3018).
- NOLTING (E.) et WRZESINSKI (G.). — Sitzung der chemischen Gesellschaft am 11 Juni 1875 (*D. ch. G.*, t. 8, 1875, p. 820).
- SCHALL (C.). — Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium (*D. ch. G.*, t. 16, 1883, p. 1897).
- SCHALL (C.). — Festes Orthojodphenol aus Jod und Phenolnatrium (*D. ch. G.*, t. 20, 1887, p. 3363).
- WILLGERODT (C.). — Zur Kenntniss aromatischer Jodichloride, des Jodoso-und Jodobenzols (*D. ch. G.*, t. 25, 1892, p. 3495).

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION . . . . .                                                                | 1  |
| PLAN DE L'OUVRAGE . . . . .                                                           | 2  |
| CHAPITRE PREMIER. <i>Historique</i> . . . . .                                         | 6  |
| <i>Préparation de l'iodo-2-phénol</i> . . . . .                                       | 8  |
| <i>Bromo-4-iodo-2-phénol</i> . . . . .                                                | 10 |
| Éther acétique du bromo-4-iodo-2-phénol . . .                                         | 11 |
| Éther benzoïque du bromo-4-iodo-2-phénol ..                                           | 11 |
| Éther-oxyde éthylique du bromo-4-iodo-2-phénol . . . . .                              | 12 |
| Constitution du bromo-4-iodo-2-phénol . . . . .                                       | 12 |
| <i>Dibromo-4.6-iodo-2-phénol</i> . . . . .                                            | 14 |
| <i>Chloro-4-iodo-2-phénol</i> . . . . .                                               | 14 |
| Éther acétique du chloro-4-iodo-2-phénol ....                                         | 16 |
| Éther benzoïque du chloro-4-iodo-2-phénol ..                                          | 16 |
| Éther-oxyde éthylique du chloro-4-iodo-2-phénol . . . . .                             | 17 |
| Constitution du chloro-4-iodo-2-phénol . . . . .                                      | 17 |
| <i>Dichloro-4.6-iodo-2-phénol</i> . . . . .                                           | 18 |
| Éther acétique du dichloro-4.6-iodo-2-phénol                                          | 19 |
| Éther benzoïque du dichloro-4.6-iodo-2-phénol                                         | 19 |
| Éther-oxyde éthylique du dichloro-4.6-iodo-2-phénol . . . . .                         | 20 |
| CHAPITRE II. — <i>Historique</i> . . . . .                                            | 22 |
| <i>Préparation de l'iodo-4-phénol</i> . . . . .                                       | 24 |
| Iodo-4-phenoxypropanediol . . . . .                                                   | 26 |
| <i>Bromo-2-iodo-4-phénol</i> . . . . .                                                | 27 |
| Éther acétique du bromo-2-iodo-4-phénol ....                                          | 28 |
| <i>Préparation du dibromo-2.6-iodo-4-phénol à partir du paranitrophénol</i> . . . . . | 28 |
| Nitro-4-dibromo-2.6-phénol . . . . .                                                  | 28 |
| Chlorhydrate de l'amino-4-dibromo-2.6-phénol                                          | 28 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Diazotation du chlorhydrate de l' amino-4-dibromo-2.6-phénol et transformation du sel de diazonium en dibromo-2.6-iodo-4-phénol | 29 |
| Éther acétique du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                                     | 32 |
| Éther benzoïque du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                                    | 32 |
| Éther-oxyde éthylique du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                              | 33 |
| Préparation du dibromo-2.6-iodo-4-phénol à partir du para-iodophénol                                                            | 33 |
| Éther acétique du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                                     | 36 |
| Éther benzoïque du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                                    | 36 |
| Éther-oxyde éthylique du dibromo-2.6-iodo-4-phénol                                                                              | 36 |
| Chloro-2-iodo-4-phénol                                                                                                          | 37 |
| Essai de préparation du dichloro-2.6-iodo-4-phénol                                                                              | 37 |
| CHAPITRE III. — Historique                                                                                                      | 40 |
| Préparation du diiodo-2.4-phénol :                                                                                              |    |
| 1°) Par l'action de l'iode sur le phénol                                                                                        | 41 |
| 2°) Par réduction du triiodo-2.4.6-phénol                                                                                       | 42 |
| Bromo-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                                       | 44 |
| Éther acétique du bromo-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                     | 45 |
| Éther benzoïque du bromo-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                    | 46 |
| Éther-oxyde éthylique du bromo-6-diiodo-2.4-phénol                                                                              | 46 |
| Transformation du bromo-6-diiodo-2.4-phénol en un composé bromo-iodé, rouge, insoluble                                          | 47 |
| Chloro-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                                      | 53 |
| Éther acétique du chloro-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                    | 55 |
| Éther benzoïque du chloro-6-diiodo-2.4-phénol                                                                                   | 56 |
| Éther-oxyde éthylique du chloro-6-diiodo-2.4-phénol                                                                             | 56 |
| CHAPITRE IV. — Historique                                                                                                       | 60 |
| Préparation du diiodo-2.6-phénol                                                                                                | 61 |
| Bromo-4-diiodo-2.6-phénol                                                                                                       | 62 |
| Éther benzoïque du bromo-4-diiodo-2.6-phénol                                                                                    | 63 |
| Chloro-4-diiodo-2.6-phénol                                                                                                      | 64 |
| CHAPITRE V. — Historique                                                                                                        | 68 |
| Action du brome sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution chloroformique                                                          | 69 |

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Action du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution chloroformique : formation d'iodo-dichlorure .....</i>                    | 70 |
| <i>Action du brome sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution alcaline : formation d'un composé bromo-iodé, rouge, insoluble .....</i>   | 72 |
| <i>Action du chlore sur le triiodo-2.4.6-phénol en solution alcaline : formation d'un composé chloro-iodé, rouge, insoluble .....</i> | 75 |
| CONCLUSIONS .....                                                                                                                     | 79 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                                                                                                   | 91 |

---

---

**Les Editions  
Scientifiques VÉGA**  
43, Rue Madame  
PARIS

---

---



